Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingelaufen am 7. März 1899.)

Zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen.

1. Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen;

von *Johannes Thiele.*

Einleitung.

Im Folgenden ist der Versuch gemacht, eine Reihe von Erscheinungen, die an ungesättigten und aromatischen Verbindungen beobachtet sind, ohne dass man bis jetzt eine ausreichende Erklärung dafür finden konnte, von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu erklären und untereinander in Zusammenhang zu bringen.

Die Anschauungen über ungesättigte Verbindungen, die ich nachstehend entwickele, werden vielleicht Manchem recht gewagt erscheinen. Hält man aber daran fest, dass eine Theorie ja nichts Anderes ist, als ein Aussichtspunkt, welcher gestatten soll, bekannte Thatsachen einheitlich zu übersehen und neue Thatsachen vorauszusehen, ein Aussichtspunkt, dessen Werth und Bedeutung sich natürlich mit den Fortschritten der Wissenschaft ändern kann, so scheint mir, dass meine Anschauungen diesen beiden Anforderungen genügen.

Sie gestatten, eine Reihe scheinbar gänzlich heterogener Erscheinungen von einem gemeinsamen Principe aus zu erklären, und eine Reihe von Folgerungen liess sich experimentell bewahrheiten, Folgerungen, die nach den gewöhnlichen Vorstellungen durchaus nicht vorauszusehen waren.

Die herrschenden Anschauungen über ungesättigte Körper sind entstanden aus Uebertragung der Vorstellungen über Atom-

bindung, die an einfach gebundenen Atomen gewonnen wurden, auf die ungesättigten Verbindungen. Aber schon das Symbol, z. B. C=C, mit welchem eine Doppelbindung bezeichnet wird, drückt deren hervorstechendste Eigenschaft, die Additionsfähigkeit, ebensowenig aus, wie es die Vorstellung einer *Doppelbindung* thut.

Bei den complicirteren ungesättigten Verbindungen, wie bei den mehrfach ungesättigten Carbonsäuren (Reduction derselben) und bei den aromatischen Verbindungen trifft man vollends auf eine Reihe von Eigenschaften, die eine Erklärung nicht gefunden haben, wie aus der anerkannten Unzulänglichkeit aller Benzoltheorien hervorgeht.

Die Ursache dieser Schwierigkeiten liegt meines Erachtens nun darin, dass man das Wesen der Doppelbindung nicht genügend berücksichtigt hat.

Die hervorstechendste Eigenschaft der organischen Körper mit Doppelbindungen ist ihre Fähigkeit, Additionsproducte zu liefern. Die Spannungstheorie von Baeyer[1]) erklärt dies zwar bis zu einem gewissen Grade, sie lässt aber im Stiche bei den Erscheinungen der Addition bei mehrfach ungesättigten Verbindungen, z. B. bei der Reduction der Muconsäure und der Cinnamenylacrylsäure, wo bekanntlich beide Aethylenbindungen verschwinden unter Bildung einer neuen mittleren. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dass zwischen *benachbarten Doppelbindungen*, das heisst Doppelbindungssystemen vom Schema R=R-R=R[2]), irgend welche Beziehungen bestehen müssen. Der erste, und wie ich glaube, einzige Versuch, eine Beziehung zwischen benachbarten Doppelbindungen festzustellen, liegt in der bekannten Oscillationstheorie von Kekulé vor[3]), doch vermag

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2277.

[2]) Doppelbindungen vom Schema R=R=R, wie sie im Allen, CH_2=C=CH_2, und in der Kohlensäure, O=C=O, vorkommen, könnten zum Unterschiede als *Zwillingsdoppelbindungen* bezeichnet werden.

[3]) Knorr hat diese Theorie räumlich gedeutet. Diese Annalen **272**, 188.

diese Theorie die Eigenthümlichkeiten des Benzols, für welches sie aufgestellt wurde, nicht ausreichend zu erklären.

Ich nehme nun an, dass bei den Körpern, welchen eine Doppelbindung zugeschrieben wird, thatsächlich zwei Affinitäten von jedem der betheiligten Atome zur Bindung derselben verwendet werden, dass aber — wegen der Additionsfähigkeit der Doppelbindungen — die Affinitätskraft nicht völlig verbraucht ist und an jedem der Atome noch ein Affinitätsrest oder eine *Partialvalenz* vorhanden ist, eine Annahme, die sich auch thermisch begründen lässt.

In der Formel könnte man das ausdrücken

$$\begin{array}{ccc}C&=&C\\ \vdots&&\vdots\end{array}\qquad\begin{array}{ccc}C&=&O\\ \vdots&&\vdots\end{array}\qquad\begin{array}{ccc}C&=&N\\ \vdots&&\vdots\end{array}\qquad\begin{array}{ccc}N&=&N\\ \vdots&&\vdots\end{array}\quad \text{u. s. w.,}$$

wo das Zeichen ···· die Partialvalenz andeuten soll. In den Partialvalenzen sehe ich die Ursache der Additionsfähigkeit.

Das System benachbarter Doppelbindungen C=C-C=C addirt nun Wasserstoff (und, wie ich zeigen werde, auch Brom) an den Enden, indem CH-C=C-CH resp. BrC-C=C-CBr entsteht (Reduction doppelt ungesättigter Säuren). Es hat also die Additionsfähigkeit der mittleren Kohlenstoffatome aufgehört. Das Schema

$$\begin{array}{ccccccc}C&=&C&-&C&=&C\\ \vdots&&\vdots&&\vdots&&\vdots\end{array}$$

drückt dies nicht aus. Da die mittleren Kohlenstoffatome nicht addiren, haben sie *keine* Partialvalenzen mehr, die Partialvalenzen müssen sich also ausgeglichen haben, was man durch das Schema

$$\begin{array}{ccccccc}C&=&C&\underset{\smile}{-}&C&=&C\\ \vdots&&&&&&\vdots\end{array}$$

ausdrücken könnte. Es ist eine neue Doppelbindung entstanden, die keine Partialvalenzen trägt und daher als *inactive* Doppelbindung bezeichnet sei. Man könnte sich einen solchen Ausgleich vielleicht so vorstellen, dass die Atome einer Doppelbindung entgegengesetzt positiv und negativ geladen seien,

$$\overset{+}{C}=\overset{-}{C}.$$

Bei benachbarten Doppelbindungen würden sich dann die inneren Ladungen ausgleichen:

```
+ − + −         +     −
C=C-C=C  ⟶  C=C-C=C.
:  :  :  :        :  ‿  :
```

Man erhielte dann eine *Anordnung, ähnlich der, die benutzt* wurde, um mit Hülfe der „Molekularmagnete“ die Constitution der Magnete zu erklären.

Ein solches System benachbarter Doppelbindungen mit ausgeglichenen inneren Partialvalenzen sei als *conjugirt* bezeichnet.

Wenn an den Enden des Systems Additionen eintreten, so werden an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge frei, wodurch die inactive Doppelbindung Partialvalenzen erhält und in eine gewöhnliche active übergeht,

```
C=C-C=C  ⟶  C-C=C-C
:  ‿  :        ¦  :  :  ¦ .
               H        H
```

Diese Anschauungen, welche der Kernpunkt meiner Theorie sind, lassen sich auch auf andere Systeme benachbarter Doppelbindungen, wie O=C-C=C und O=C-C=O übertragen, und mit ihrer Hülfe lässt sich eine ganze Reihe von Erscheinungen bei ungesättigten Verbindungen erklären. Besonders lässt sich zeigen, dass gerade diejenigen Eigenschaften des Benzols, die bisher der allgemeinen Annahme von Kekulé's Benzolformel im Wege standen, nothwendige Folgerungen dieser Formel sind, dass die feinen Nüancen, die das Naphtalin vom Benzol scheiden, sowie die Eigenschaften der Hydronaphtaline sich aus Erlenmeyer's Formel ableiten, dass ebenso die Ketonformel des Chinons dessen Eigenthümlichkeiten glatt erklärt u. s. w.

Die nachstehenden theoretischen Entwickelungen sind der Uebersicht halber in folgende Abschnitte eingetheilt:

I. Die Natur der doppelten Bindung.
II. Conjugirte Systeme benachbarter Doppelbindungen.
III. Abspaltungen aus der 1,4-Stellung.
IV. Gekreuzte Doppelbindungen.

I. Die Natur der doppelten Bindung.

Doppelte Bindungen aller Art, C=C, C=O, N=N, C=N, zeigen die Fähigkeit, zu addiren. Man kann das am besten erklären, wenn man, wie in der Einleitung gesagt, einen Rest freier Affinität an den betheiligten Atomen annimmt (Partialvalenzen), was sich in der Formel ausdrücken liesse durch

$$\underset{\vdots\quad\vdots}{C{=}C} \qquad \underset{\vdots\quad\vdots}{C{=}O} \quad \text{u. s. w.}$$

Da Doppelbindungen aller Art additionsfähig sind, wenn auch in verschiedenem Grade, z. B. auch das C=O der Carbonsäuren (Reduction der Benzoësäure zu Benzaldehyd, Addition von $NaOC_2H_5$ an Säureester), so wären nicht blos die Aethylenkörper, sondern auch Aldehyde, Carbonsäuren u. s. w. als ungesättigte Verbindungen im weiteren Sinne anzusehen[4]).

Aehnliche Anschauungen sind übrigens auch von anderer Seite entwickelt worden.

So scheint Nef[5]) in ungesättigten Verbindungen das Vorhandensein freier Valenz wenigstens als möglich anzunehmen, und Armstrong schreibt in mehreren Abhandlungen[6]) auch Atomen, die einfach gebunden sind, Residualaffinitäten zu. Auf die Frage, inwieweit dieselben bei einfachen Bindungen auftreten können, beabsichtige ich nicht einzugehen; ich beschränke mich im Folgenden auf die Partialaffinitäten der mehrfachen, speciell der doppelten Bindung. Ebenso ist das

---

[4]) Vergl. auch Nef, diese Annalen **288**, 279.

[5]) Diese Annalen **298**, 204.

[6]) Philos. Mag. **25**, 21; Chem. News **53**, 229, 241, 253; Monit. scient. [3] **15**, 1115.

experimentelle Material bei den Allenkörpern und Polyacetylenen vorerst noch zu gering, um diese Körperklassen zur Betrachtung heranziehen zu können[7]).

Thomsen[8]) hat bekanntlich — allerdings unter gewissen Voraussetzungen — berechnet, dass die Bildungswärme der Aethylenbindung kleiner sei, als die zweier einfachen Bindungen. Es würde das bedeuten, dass bei der Bildung einer Aethylenbindung nicht alle Energie der betheiligten Kohlenstoffvalenzen verausgabt ist, das heisst dass an denselben noch ein Affinitätsrest, das heisst Partialaffinität vorhanden ist[9]).

Den Additionsvorgang der Doppelbindungen müsste man sich so vorstellen, dass der Addend zuerst die Partialvalenzen und dann eine ganze Affinität beansprucht, z. B.:

$$\begin{array}{l} H_2C\cdots \\ \;\;\| \\ H_2C\cdots \end{array} + Br_2 \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C\cdot\cdot Br \\ \;\;\| \\ H_2C\cdot\cdot Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C\text{-}Br \\ \;\;| \\ H_2C\text{-}Br \end{array} .$$

Da die verschiedenen Elemente verschieden geneigt sind, sich unter einander zu verbinden, so wird ihre Natur auf die

[7]) Es könnten vielleicht auch Verbindungen existiren, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch die Partialvalenzen ungesättigter Complexe aufrecht erhalten wird. Solche Verbindungen müssten sich verhalten wie gesättigte, müssten aber leicht wieder in ungesättigte Moleküle zerfallen. Schematisch

$$\begin{array}{l} C\cdots \\ \| \\ C\cdots \end{array} + \begin{array}{r} \cdots C \\ \| \\ \cdots C \end{array} \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \\ \longleftarrow \end{array} \begin{array}{lcl} C & \cdots\cdots & C \\ \| & & | \\ C & \cdots\cdots & C \end{array} .$$

Vielleicht liegen derartige Verbindungen im Metastyrol mit ähnlichen Polymerisationsproducten gesättigten Charakters vor, entstanden durch Zusammentritt sehr vieler Moleküle nach obigem Schema.

[8]) Phys. Chem. **1**, 369.

[9]) Die Vorstellung, dass ungesättigte Verbindungen zwar doppelt gebundene Atome enthalten, dass aber nicht alle Valenz verbraucht ist, muss scharf unterschieden werden von der längst widerlegten Vorstellung, dass jene Atome einfach gebunden seien mit freien *ganzen* Valenzen, wie z. B. die Formel des Aethylens,

$$\begin{array}{c} CH_2\text{-}CH_2 , \\ | \quad\;\; | \end{array}$$

andeuten würde.

Möglichkeit und Art der Addition von grossem Einflusse sein. Stickstoff hat wenig Neigung, sich mit Halogen zu verbinden, daher addirt N=N ebenfalls nur schwer Halogen. H verbindet sich leichter mit O als mit C, $-SO_3Na$ leichter mit C, also addirt sich Bisulfit an Ketone nach dem Schema

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ C \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \vdots \\ SO_3Na \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O\text{-}H \\ | \\ C\text{-}SO_3Na \end{matrix}$$

und nicht

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ C \end{matrix} + \begin{matrix} SO_3Na \\ | \\ H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O\text{-}SO_3Na \\ \vdots \\ C\text{-}H \end{matrix}.$$

Ich werde im Folgenden zeigen, dass derartige Eigenthümlichkeiten die Erklärung für zahlreiche Reactionen mehrfach ungesättigter Verbindungen geben.

Nef sucht in seiner letzten Abhandlung über das zweiwerthige Kohlenstoffatom[10]) in einer Reihe von geistreichen Speculationen beinahe alle Reactionen der organischen Chemie auf Reactionen des zweiwerthigen Kohlenstoffatoms zurückzuführen. Wenn seine Anschauungen nun auch in manchen Punkten eine Erklärung bisher nicht recht verstandener Reactionen geben, so scheint es mir doch nicht gerechtfertigt, überall Methylen zu sehen.

Wenn Nef annimmt, dass z. B. Benzaldehyd sich mit Ketonen addirt nach dem Schema[11]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!< + \begin{matrix} H \\ | \\ CH_2\text{-}COCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ CH_2COCH_3 \end{matrix},$$

so vergisst er, dass eine ganz analoge Reaction auch mit Ketonen und Ketonen stattfindet (Bildung von Mesityloxyd und Aehnlichem), die mit Annahme einer Methylencondensation nicht zu erklären ist. Mir scheint, dass in beiden Fällen, beim Benzaldehyd und bei dem Aceton, die Partialvalenzen der Gruppe

$$\begin{matrix} C{=}O \\ \vdots \;\; \vdots \end{matrix}$$

[10]) Diese Annalen **298**, 202.

[11]) Diese Annalen **298**, 221.

es sind, welche die Addition des Acetons u. s. w. veranlassen. Wenn das Aceton dagegen nicht fähig ist, nach Art der Reaction von Perkin Essigsäure zu addiren, ähnlich wie der Benzaldehyd, so liegt das daran, dass Ketone aus Gründen, auf die ich später komme [12]), eben nicht mehr additionsfähig genug sind, um die aus ähnlichen Gründen noch reactionsunfähigere Essigsäure zu addiren.

II. Conjugirte Systeme benachbarter Doppelbindungen.

Sind zwei Doppelbindungen benachbart nach dem Schema R=R-R=R, so erleidet das Verhalten dieser Doppelbindungen vielfach eine auffällige Veränderung, die in sehr zahlreichen Fällen constatirt ist, ohne dass meines Wissens eine Erklärung versucht worden wäre. Am besten bekannt ist dies für das System C=C-C=O.

Während C=C durch Natriumamalgam nicht mehr angegriffen wird, addirt das Carbonyl der Aldehyde und Ketone sehr leicht Wasserstoff. In den $\alpha\beta$-ungesättigten Ketonen aber kehrt sich dieses Verhältniss scheinbar um. Unter der Einwirkung von Natriumamalgam wird die Kohlenstoffdoppelbindung reducirt, das Carbonyl bleibt unverändert und erleidet erst in zweiter Linie eine Reduction. Das Carbonyl hat sein Verhalten gegen Wasserstoff scheinbar auf die Aethylendoppelbindung übertragen. Andererseits wird die Addition von Brom an die C=C-Bindung erschwert. Phenylisocrotonsäure z. B. addirt momentan Br, Zimmtsäure weit langsamer.

Ganz anders erscheint das Verhalten des Systems C=C-C=C bei der Reduction. Wenn dieses System durch die Nachbarschaft eines Carbonyls reducirbar geworden ist (Muconsäure, Piperinsäure u. a.), so wird, wie Baeyer und Fittig nachgewiesen haben, nicht etwa die Δ^1-Doppelbindung reducirt,

COOH-CH=CH-CH=CH-R giebt nicht $COOH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CHR$,

sondern es werden beide Doppelbindungen angegriffen:

COOH-CH=CH-CH=CH-R giebt $COOH\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2R$,

[12]) Abschnitt V.

indem eine neue Δ^2-Doppelbindung auftritt, die vorher nicht vorhanden zu sein schien. In dieser Thatsache liegt nun der Schlüssel zu dem Verhalten eines Systemes benachbarter Doppelbindungen. Nach den im ersten Abschnitte entwickelten Anschauungen beruht die Additionsfähigkeit der doppelten Bindungen auf dem Vorhandensein von Partialvalenzen. Der Complex

C=C-C=C

wäre danach unter Andeutung der Partialvalenzen zu schreiben:

C=C-C=C,
⋮ ⋮ ⋮ ⋮

er sollte also vier Partialvalenzen enthalten. Er addirt aber Wasserstoff nur an den Enden und man kann dies nur so erklären, dass die Partialvalenzen der benachbarten C-Atome 2 und 3 nicht mehr vorhanden sind, sich gegenseitig abgesättigt haben. Man könnte das in der Schreibweise ausdrücken durch

1 2 3 4
C=C-C=C.
⋮ ‿ ⋮

Ein solches System sei, wie schon oben erwähnt, als *conjugirtes* System bezeichnet. Die Additionen können dann nur an den Enden stattfinden, da nur dort freie Affinität vorhanden ist. In dem Moment, wo nunmehr die Kohlenstoffatome 1 und 4 addiren, wird der Theil der Affinität der Kohlenstoffatome 2 und 3, welcher durch die Doppelbindungen

1 2 und 3 4
C=C und C=C

in Anspruch genommen ist, verfügbar, und so entsteht eine gewöhnliche Doppelbindung zwischen

2 und 3
C und C

C=C-C=C ⟶ C-C=C-C
⋮ ‿ ⋮ | ⋮ ⋮ |.
H H

Ich möchte das so aussprechen:

Zwischen zwei benachbarten Doppelbindungen entsteht durch Ausgleich der inneren Partialvalenzen eine neue inactive Doppelbindung, welche sich von der gewöhnlichen Doppelbindung da-

durch unterscheidet, dass sie keine Partialvalenzen besitzt und daher reactionsunfähig ist. Dadurch, dass an den Enden des Systems eine Addition eintritt, erhält diese inactive Doppelbindung Partialvalenzen und wird daher activ, d. h. reactionsfähig. Bei der Reduction der doppelt ungesättigten Säuren liegt nun allerdings, wie ich im Folgenden zeigen werde, der Fall nicht ganz so einfach, da auch das C=O des Carboxyls eine Rolle spielt, ich habe sie aber deswegen vorausgestellt, weil diese Reaction thatsächlich den Schlüssel zu einer ganzen Reihe von Erscheinungen giebt.

Wenn der eben ausgesprochene Satz richtig ist, muss der Complex C=C-C=C auch andere Radicale als gerade Wasserstoff nach dem Schema

$$C{=}C{-}C{=}C \longrightarrow R{-}C{-}C{=}C{-}C{-}R$$

addiren. In den sich anschliessenden experimentellen Abhandlungen sind einige solche Fälle dargelegt.

So addirt die Phenylcinnamenylacrylsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad COOH \end{array}$$

leicht zwei Atome Brom. Das entstehende Dibromid hat die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}CBr \cdots CH{=}CH{-}CHBr{-}C_6H_5 \\ \quad COOH \end{array},$$

denn es lässt sich sehr leicht in ein Dihydrodiphenylfuran und weiterhin in ein von Perkin auch aus Diphenylfuran dargestelltes Tetrabromdiphenylfuran umwandeln,

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{cc} COOH & \\ | & \\ C_6H_5{-}CBr & CBrHC_6H_5 \\ | & | \\ HC & CH \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} C_6H_5{-}CH{\diagup}\overset{O}{}{\diagdown}CH{-}C_6H_5 \\ CH \cdots CH \end{array} \longrightarrow \end{array}$$

$$\begin{array}{c} BrC_6H_4{-}C{\diagup}\overset{O}{}{\diagdown}C{-}C_6H_4Br \\ \| \qquad\qquad \| \\ BrC \text{———} CBr \end{array}.$$

Ebenso addirt die Säure

$$C_6H_5\text{-}CH{=}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5$$

zwei Bromatome unter Bildung eines Dibromides

$$C_6H_5\text{—}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{—}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{—}C_6H_5\;.$$

Betreff des etwas complicirten Constitutionsbeweises verweise ich auf Abhandlung 5.

Vor einigen Jahren hat Griner[13]) drei Dibromide des Butadiëns beschrieben, denen er die Formeln

I. $CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH_2$ II. $\begin{matrix}CH\text{-}CH_2Br\\ \|\\ CH\text{-}CH_2Br\end{matrix}$ III. $\begin{matrix}CH_2Br\text{-}CH\\ \|\\ CH\text{-}CH_2Br\end{matrix}$

zuschreibt. I ist das erste Einwirkungsproduct von Brom auf Butadiën und geht bei 100⁰ in II und III über. Danach würde Brom an Butadiën sich zuerst in 1,2-Stellung anlagern. Indessen ist besonders die Formel des ersten Bromides nicht genauer nachgewiesen und offenbar nur aus der Thatsache geschlossen, dass es das erste Einwirkungsproduct von Brom auf Butadiën ist.

Ganz gleich, wie bei dem Complex C=C-C=C liegen die Verhältnisse bei dem System O=C-C=O. Auch hier muss die Addition in 1,4-Stellung, das heisst an den Sauerstoffatomen eintreten können. Benzil z. B. wird als erstes Reductionsproduct ein ungesättigtes Glycol zu liefern haben, das erst secundär unter Verschiebung der Doppelbindung in Benzoïn übergeht,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C{=}O\cdots\\ (\\ C{=}O\cdots\\ |\\ C_6H_5\end{matrix}\longrightarrow\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ \cdots C\text{-}OH\\ \|\\ \cdots C\text{-}OH\\ |\\ C_6H_5\end{matrix}\longrightarrow\begin{matrix}C_6H_5\\ |\\ C{=}O\\ |\\ CHOH\\ |\\ C_6H_5\end{matrix}\;.$$

Selbstverständlich ist dieses Glycol nicht zu fassen. Reducirt man aber Benzil in Essigsäureanhydrid und concentrirter

[13]) Compt. rend. **116**, 723 und **117**, 553; Bull. soc. chim. [3] **9**, 218.

Schwefelsäure, so dass das Glycol sofort acetylirt wird[14]), so erhält man thatsächlich die Diacetate beider möglichen stereoisomeren Formen, ohne eine Spur Benzoïnacetat. Benzoïn, unter gleichen Umständen acetylirt, giebt aber nur Benzoïnacetat und keine Spur der Diacetate. Dieselben können also nicht aus primär gebildetem Benzoïn entstanden sein.

Damit ist auch bewiesen, dass die Erklärung richtig ist, welche Klinger[15]) für die Bildung von Isobenzil aus Benzoylchlorid und Natriumamalgam in feuchtem Aether gegeben hat.

Das zuerst entstehende Benzil geht durch Reduction in das entsprechende Glycol über, das seinerseits der Umwandlung in Benzoïn wenigstens theilweise dadurch entgeht, dass es durch noch vorhandenes Benzoylchlorid benzoylirt wird,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ Cl \\ \\ Cl \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C\text{-}OH \\ \| \\ C\text{-}OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C\text{-}O\text{-}COC_6H_5 \\ \| \\ C\text{-}O\text{-}COC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \\ \text{Isobenzil.} \end{array}$$

Ich glaube damit zur Genüge bewiesen zu haben, dass zwei benachbarte Doppelbindungen dazu neigen, endständig zu addiren, und dass in der Mitte keine Affinität vorhanden ist.

Die Richtigkeit dieser Anschauung sollte sich auch auf thermochemischem Wege erweisen lassen, da ja danach z. B. das System

$$\underset{\vdots}{C}=\overset{\frown}{C\text{-}C}=\underset{\vdots}{C}\text{-}CH_3$$

gesättigter wäre und daher eine geringere Verbrennungswärme haben müsste, als

$$\underset{\vdots}{C}=\underset{\vdots}{C}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\vdots}{C}=\underset{\vdots}{C}.$$

Leider scheint das bis jetzt vorhandene Material eine Vergleichung nicht zu gestatten.

---

[14]) Abhandlung 2.

[15]) Klinger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1264.

Man könnte ferner versucht sein, sich die Entstehung einer secundären Doppelbindung auch am Tetraëdermodell zu versinnbildlichen, doch gelingt das nicht recht in glatter Weise.

Sind die in Betracht kommenden Doppelbindungen nun ungleichartig, so liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Da in solchen Fällen aber kaum jemals die inneren Partialaffinitäten ganz gleich sein werden, so wird ein *vollkommener* Ausgleich wohl nie stattfinden, und es wird ganz von den Umständen abhängen, ob ein solches gemischtes System benachbarter Doppelbindungen als Einheit reagirt oder nicht. Es lässt sich das am genauesten bei dem Systeme C=C-C=O der ungesättigten Aldehyde und Ketone verfolgen. Es wird ein Ausgleich der inneren Partialvalenzen erfolgen, nach dem Schema

```
C=C-C=O   ——>   C=C-C=O.
:  : :  :       :  \_/  :
```

Wasserstoff im status nascens, der erfahrungsgemäss an

```
C=O
:  :
```

günstige Angriffspunkte findet, wird solche jetzt auch an

```
C=C-C=O
:  \_/ :
```

finden, Benzylidenaceton z. B. wird also folgendermassen reducirt werden:

```
     C6H5              C6H5
     |                 :
  ···CH               H-C-H
     ||      ——>        |
     CH              ···CH   .
     ||                 ||
     C-CH3            ··C-CH3
     ||                 :
  ···O                 HO
```

Hydroxyl neben Doppelbindung besteht aber nicht, es tritt also Umlagerung ein in Benzylaceton,

```
     C6H5              C6H5
     :                 |
    HCH                CH2
     |                 :
  ···C-H     ——>       CH2   .
     ||                |
  ···C-CH3          ···C-CH3
     |                 ||
    OH              ···O
```

Vergleicht man das Benzylaceton mit dem Benzylidenaceton, so ist scheinbar das sonst so leicht reducirbare Carbonyl unverändert geblieben und die sonst schwer reducirbare Aethylendoppelbindung reducirt worden. Man sieht, dass meine Anschauung diesen Widerspruch beseitigt und eine ungezwungene Erklärung für die Reductionsfähigkeit der $\alpha\beta$-ungesättigten Ketone giebt.

Harries[16]) hat in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen nachgewiesen, dass ungesättigte Ketone auch in der Weise reducirt werden können, dass unter Kohlenstoffbindung gesättigte Diketone entstehen, z. B.:

$$
\begin{array}{llcll}
C_6H_5 & C_6H_5 & & C_6H_5 & C_6H_5 \\
| & | & & | & | \\
CH & CH & & HC & \!\!\!\!\text{———}CH \\
\| & \| & & | & | \\
CH & CH & \longrightarrow & CH_2 & CH_2\,. \\
| & | & & | & | \\
CO & CO & & CO & CO \\
| & | & & | & | \\
CH_3 & CH_3 & & CH_3 & CH_3
\end{array}
$$

Die Bindung der beiden Moleküle erfolgt ganz ausschliesslich in der β-Stellung und die ganze Reaction ist ein Analogon der Pinakonbildung. Wenn angenommen wird, dass bei der Reduction der ungesättigten Ketone der Angriff der Wasserstoffatome direct an der Doppelbindung C=C erfolgt, so ist nicht einzusehen, warum die Pinakonisirung nicht auch einmal in der α-Stelle erfolgen könnte,

$$
\begin{array}{llllcll}
C_6H_5 & & & C_6H & & C_6H_5 & C_6H_5 \\
| & & & | & & | & | \\
CH & HH & H\text{-} & C & & CH_2 & CH_2 \\
\| & & & \| & & | & | \\
CH & & & CH & \longrightarrow & HC & \!\!\!\!\text{———}CH\,. \\
| & & & | & & | & | \\
CO & & & CO & & CO & CO \\
| & & & | & & | & | \\
CH_3 & & & CH_3 & & CH_3 & CH_3
\end{array}
$$

Erfolgt dagegen der Angriff des Wasserstoffs an den Enden des Systems C=C-C=O, so wird, falls nur ein H aufgenommen wird, natürlich dieses Atom sich an den Sauerstoff anlagern,

[16]) Diese Annalen **296**, 295.

```
C6H5           C6H5
|              |
CH···          HC—
||             :
CH     —>    ···CH   ,
:)             ||
C-CH3        ···C-CH3
||             :
O···           OH
```

und der so entstehende Rest kann nun entweder Wasserstoff aufnehmen (Bildung von Benzylaceton), oder zwei Reste vereinigen sich mit der freien Valenz, gleichzeitig geht die Hydroxylform natürlich in die Ketonform über,

```
   C6H5           C6H5     C6H5           C6H5     C6H5
   |              |        :              |        |
   HC—            HC ------CH             HC ------CH
   |              |        |              |        |
 2 HC      —>     CH       CH      —>     H2C      CH2   .
   ||             ||       ||             |        |
   C              C        C              C        C
   :  \           |  \     :  \           ||  \    ||  \
   OH  CH3        OH  CH3  OH  CH3        O   CH3  O   CH3
```

Wie man sieht, ist nach dieser Anschauung nur die Pinakonisirung in der β-Stelle und nicht in der α-Stelle möglich.

Die intermediären Additionsproducte vom Schema (Seite 99)

```
C-C=C-C
|     |
H     OH
```

sind allerdings bisher noch nicht gefasst, doch hoffe ich, dass mir ihr Nachweis ähnlich gelingen wird, wie der Nachweis des Glycols

```
C6H5-C == C-C6H5
     |     |
     OH    OH
```

bei der Reduction des Benzils.

Was nun die *Reduction der ungesättigten Säuren* anbelangt, so ist vielfach festgestellt, dass ihre Reducirbarkeit von der Nachbarstellung des Carboxyls zur Doppelbindung abhängt. Baeyer hat dies dahin ausgesprochen, dass das Carboxyl dirigirend auf den Wasserstoff wirke[17]). Dieser Ausspruch ist wörtlicher zu nehmen, als man denken sollte.

---

[17]) Diese Annalen **269**, 171.

Das Carboxyl hat ja die Additionsfähigkeit grossentheils eingebüsst, indessen bildet es immerhin noch Additionsproducte, z. B. Benzoesäureester und Natriumalkylat.

Gegen Wasserstoff ist es für sich allerdings nur noch selten additionsfähig (Benzaldehyd aus Benzoësäure) und dementsprechend sind einfach $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren häufig nicht recht mit Natriumamalgam reducirbar, dagegen scheint bei längeren Systemen von Doppelbindungen — doppelt ungesättigte Säuren vom Typus C=C-C=C-COOH — stets Reactionsfähigkeit gegen Wasserstoff vorhanden zu sein [18]).

Die Reaction verläuft auch hier so, dass das System von Doppelbindungen, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{=}C\text{-}C\text{=}C\text{-}C\text{=}O \\ \quad\;\; | \;\;\, | \;\;\, | \qquad | \\ \quad\;\; H \; H \; H \quad OH \end{array}$$

an den Enden, welche noch Partialvalenzen tragen, mit Wasserstoff reagirt; das entstehende Zwischenproduct lagert sich dann in eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure um, die nicht mehr weiter reducirbar ist, weil sie dem Wasserstoff keinen Angriffspunkt bietet:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C{=}O\cdots \\ \\ CH \\ \| \\ CH \\ \\ CH \\ \| \\ \cdots CH \\ \vdots \\ CH_3 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} OH \\ \vdots \\ \cdots C\text{-}OH \\ \| \\ CH \\ \\ CH \\ \| \\ \cdots CH \\ \vdots \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} OH \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ \cdots CH \\ \| \\ \cdots CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} .$$

Diese Anschauung erklärt ohne weiteres, warum nur $\alpha\beta$-ungesättigte Carbonsäuren durch gelinde Reduction angreifbar sind, warum die mehrfach ungesättigten Säuren dabei $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren liefern und warum diese nicht weiter reducirbar sind.

---

[18]) Manche Thatsachen deuten darauf hin, dass bei längeren Systemen conjugirter Doppelbindungen die Reactionsfähigkeit an den Enden des Systems gesteigert ist.

Nach den oben entwickelten Anschauungen sollte eine $\alpha\beta$-ungesättigte Säure eine geringere Verbrennungswärme haben, als eine $\beta\gamma$-ungesättigte, da

```
C=O ···              ···C=O ··
(                       |
C                       C
‖   gesättigter ist als |       .
C ···                ···C
|                       ‖
C                    ···C
```

Es liegt dafür eine Literaturangabe vor: Δ^1-Dihydromuconsäure hat die Verbrennungswärme von 629,1 Cal, Δ^2 hat 629,4 Cal[19]). Die Differenz liegt zwar in dem richtigen Sinne, ist aber allerdings geringer, als man erwarten sollte.

Deutlicher tritt die Abnahme der Verbrennungswärme mit der Abnahme der Zahl der Partialvalenzen bei den Dihydroterephtalsäuren hervor. Von den Dihydrosäuren

```
      OH                  OH                OH
      |                   |                 |
  ··· C=O ···         ··  C=O ···           C=O ···
      |                   |                 )
      CH                  C                 C
     /  \                // \\             /  \\
 ···HC   CH ···        HC    CH ···     H2C    CH ···
    ‖    ‖             ‖     |           |     |
  · HC   CH ···     ···HC    CH2      ·· HC    CH2
     \  /                \  /              \\  /
      CH                  C                 C
      :                   |                 (
  ·· C=O ···          ·· C=O ··             C=O ···
      |                   :                 |
      OH                  OH                OH
  Δ2,5 (trans)           Δ1,5              Δ1,4
```

hat $\Delta^{2,5}$ acht Partialaffinitäten, $\Delta^{1,5}$ deren sechs, $\Delta^{1,4}$ nur vier. Dementsprechend sind die Verbrennungswärmen[20]) für $\Delta^{2,5} =$ 845,4, $\Delta^{1,5} =$ 842,7, $\Delta^{1,4} =$ 836,1 Cal[21]).

---

[19]) Stohmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 417.

[20]) Stohmann, Journ. f. pract. Chem. [2] **43**, 3, 538.

[21]) Da die Maleïnsäure eine etwa um 6 Cal grössere Verbrennungswärme hat als die Fumarsäure (Stohmann, Journ. f. pract. Chem. **40**, 217), dürfte die Verbrennungswärme der $\Delta^{2,5}$ cis-Dihydroterephtalsäure noch höher sein, als die der Trans-Form und die der

Die Reduction der ungesättigten Dicarbonsäuren ist ebenso aufzufassen, wie die der Monocarbonsäuren, nur dass hier der Wasserstoff *beide* Angriffspunkte am Sauerstoff findet, so dass die Reduction, welche z. B. bei der Crotonsäure schwer gelingt, bei der Fumar- und Maleïnsäure sehr leicht vor sich geht:

```
      ⁀ ,O···          : ,OH
   HC-C<             HC=C<              H2C-COOH
        `OH           ‖   `OH              |
   :            ——>   ‖           ——>      |       .
        ,O···         ‖   ,OH              |
   HC-C<             HC=C<              H2C-COOH
     ‿  `OH          :    `OH
```

Die Addition von Halogenwasserstoff folgt genau denselben Gesetzen wie die Addition von Wasserstoff. Auch hier findet die Addition an den Enden des Systems

```
C=C⁀C=O
:     :
```

statt. Da aber der Wasserstoff seinen günstigeren Angriffspunkt am Sauerstoff findet, das Halogen dagegen am Kohlenstoff, so wird von den beiden Möglichkeiten der Addition

```
C=O          C-O-H            C=O          C-O-Cl
|     ——>    ‖        und     |     ——>    ‖
C=C          C-CCl            C=C          C-C-H
```

nur die erstere eintreten, das heisst, es werden ausschliesslich β-halogenisirte Säuren entstehen, z. B.

```
    H                      H H                   H
    |                      | |                   :
CH3-C=C⁀C=O···  ——>   CH3-C-C=C-OH   ——>   CH3-C-CH2-COOH.
    :  | |                 :   |                 |
       H OH                Cl  OH                Cl
```

Die Erfahrung stimmt auch hier mit der Theorie völlig überein. Ebenso ist die Addition von Wasser aufzufassen. Wie man sieht, findet sich in allen diesen Fällen schliesslich das Atom oder Radical, welches mit Wasserstoff verbunden war, in der β-Stellung zum Carbonyl, der Wasserstoff dagegen

$\Delta^{1,5}$-Säure noch mehr übersteigen. Aus der Verschiedenheit der Verbrennungswärmen von Fumar- und Maleïnsäure geht übrigens hervor, dass die Verbrennungswärme auch von den räumlichen Verhältnissen beeinflusst wird.

in der α-Stellung. Die Radicale, um die es sich hier handelt, Cl, Br, J, OH u. s. w., sind nun alle negativer als der Wasserstoff, man hat daher öfters versucht, die hier waltende Gesetzmässigkeit dadurch zu erklären, dass der negative Bestandtheil des Addenden (Halogen, Hydroxyl) von dem negativen Carboxyl abgestossen werde und deshalb die β-Stellung aufsuche. Die Unzulässigkeit dieser Ansicht geht daraus hervor, dass auch die Addition von Ammoniakresten in der β-Stellung erfolgt, obwohl sie als positiv vom Carboxyl angezogen werden sollten. Das beste Beispiel dafür ist der Uebergang des Phorons in Triacetonamin. Die Erklärung liegt auch hier darin, dass der Wasserstoff eben seinen gegebenen Angriffspunkt am Sauerstoff findet, das NH_2 ihn am Kohlenstoff hat, schematisch:

$$\begin{array}{lcccccl}
\mathrm{O}\cdots & & & & \mathrm{O\text{-}H} & & \mathrm{O}\cdot\cdot \\
\| & & & & \vdots & & \| \\
\mathrm{C} & & & & \mathrm{C}\cdots & & \mathrm{C}\cdot\cdot \\
) & + & \mathrm{HNH_2} & = & \| & = & \qquad . \\
\mathrm{C} & & & & \mathrm{C}\cdot\cdot & & \mathrm{C\text{-}H} \\
\| & & & & | & & | \\
\mathrm{C}\cdots & & & & \mathrm{C\text{-}NH_2} & & \mathrm{C\text{-}NH_2}
\end{array}$$

Es giebt indessen auch eine Reihe von Reactionen, welche darauf hindeuten, dass conjugirte Doppelbindungen unter Umständen auch unabhängig von einander reagiren können. Das wird besonders dann stattfinden, wenn die Bestandtheile des Addenden zu den Atomen der einen Doppelbindung eine besondere Affinität besitzen, und Abneigung, sich mit den Atomen der anderen zu verbinden. In dem Complex z. B.

$$\begin{array}{c}
\mathrm{C{=}C\text{-}C{=}O} \\
\vdots \;\smile\; \vdots
\end{array}$$

ist bei den Kohlenstoffatomen die Verwandtschaft zu Halogen gross, beim Sauerstoff wohl gleich Null. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Halogenaddition *direct* an die Aethylenbindung erfolgt. Ebenso wenn ungesättigte Aldehyde, z. B. Zimmtaldehyd mit schwefliger Säure sich nicht bloss nach dem Schema

$$\begin{array}{lcccccl}
\mathrm{C{=}O}\cdot\cdot & & & & \mathrm{C\text{-}O\text{-}H} & & \mathrm{CO} \\
(& & \mathrm{H} & & \| & & \vdots \\
\mathrm{C} & + & \vdots & = & \mathrm{C} & = & \mathrm{CH} \\
\| & & \mathrm{SO_3Na} & & \vdots & & | \\
\mathrm{C}\cdots & & & & \mathrm{C\text{-}SO_3Na} & & \mathrm{CSO_3Na}
\end{array}$$

addiren, sondern auch nach dem Schema

$$\begin{matrix} C{=}O \\ | \\ C \\ \| \\ C \end{matrix} \quad + \begin{matrix} H \\ SO_3Na \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C \\ \| \\ C \end{matrix},$$

so deutet dies darauf hin, dass in manchen Fällen noch andere bisher nicht definirbare Einflüsse mitspielen. Dasselbe gilt von der Blausäureaddition an ungesättigte Aldehyde, welche, soweit bekannt, nur ungesättigte Oxynitrile liefert, indem das Carbonyl hier für sich reagirt, ohne Betheiligung der Aethylendoppelbindung.

Hier sei noch ein Fall erwähnt, der mir sehr überraschend war, und von dem ich gestehe, dass er mit den hier entwickelten Ansichten durchaus nicht harmonirt.

Bredt und Kallen[22]) haben gezeigt, dass Säuren vom Typus

$$C{=}C\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

leicht Blausäure addiren, indem unter gleichzeitigem Austritt von Kohlensäure Halbnitrile von Bernsteinsäuren

$$\begin{matrix} C & - & C & -COOH \\ | & & \diagup \diagdown & \\ CN & & H \quad H & \end{matrix}$$

entstehen. Es war nun zu erwarten, dass durch Blausäureaddition an Cinnamylidenmalonsäure ein Halbnitril entstehen würde, welches Carboxyl und Cyan in δ-Stellung enthielte:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \diagup \diagdown \\ COOH \; COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH\text{-}CN \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \diagup \diagdown \\ COOH \; COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CHCN \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \diagup \diagdown \\ H \quad COOH \end{matrix}.$$

---

[22]) Diese Annalen **293**, 338.

Durch Verseifung und Reduction der entstehenden ungesättigten Säure wäre α-Phenyladipinsäure zu erwarten gewesen.

Durch Reduction gab die ungesättigte Säure aber *Phenäthylbernsteinsäure,*

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH \text{---} CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad COOH \;\; COOH \end{array},$$

die ungesättigte Säure war also *Cinnamenylbernsteinsäure* gewesen,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH \text{---} CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\; | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad COOH \;\; COOH \end{array}$$

und die Blausäureaddition hatte ohne Betheiligung der zweiten Aethylenbindung nach dem Schema stattgefunden[23])

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \diagup \; \diagdown \\ COOH \;\; COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CHCN \\ | \\ CH \\ \diagup \; \diagdown \\ COOH \;\; COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CHCN \\ | \\ C\text{-}H \\ \diagup \; \diagdown \\ H \;\; COOH \end{array}.$$

Die Ausbeute ist allerdings nur sehr gering, und es muss dahingestellt bleiben, ob daneben nicht doch eine Addition in dem anfänglich vermutheten Sinne stattgefunden hat. Die Thatsache, dass durch zweimalige Addition von Blausäure ausserdem auch eine Tricarbonsäure entsteht, scheint darauf hinzudeuten. Man kann die Frage aufwerfen, ob die *inactive* Doppelbindung, welche bei conjugirten Systemen anzunehmen ist, die durch sie verbundenen Kohlenstoffatome an der freien Drehbarkeit in derselben Weise verhindert, wie es von den gewöhnlichen Doppelbindungen angenommen wird. Erfahrungen darüber liegen in der Literatur in keiner Weise vor. Sollte eine solche Behinderung der freien Drehbarkeit stattfinden, so wären allerdings ausserordentlich viel bisher nicht vermuthete Isomerien

[23]) Abhandlung 11.

zu erwarten, aber es wäre dann vielleicht eine Erklärung für einige bisher nicht gedeutete Isomeriefälle zu geben. Während nach der bisherigen Anschauung nur zwei Zimmtsäuren existiren sollten, sind deren vier beschrieben. Vielleicht lassen sich diese Isomerien durch die Annahme erklären, dass die inactive Doppelbindung zwischen C=C und C=O die freie Drehbarkeit des Carboxyls verhindert oder erschwert,

```
     OH              O                OH               O
     |               ||               |                ||
 H   C           H   C            H   C                C
  \ //\\          \ //\            \ //\\            // \
   C   O           C   OH           C   O           C    OH.
   ||              ||               ||              ||
   C               C                C               C
  / \             / \              / \             / \
 H   C6H5        H   C6H5        C6H5  H         C6H5  H
```

III. Abspaltungen aus der 1,4-Stellung.

Wenn, wie oben gezeigt, der Complex

$$\underset{1}{R}=\underset{2}{R}-\underset{3}{R}=\underset{4}{R}$$

Addenden in der 1,4-Stellung aufnimmt, so muss man erwarten, dass dieselben unter geeigneten Umständen auch wieder abspaltbar sind unter Rückbildung des ursprünglichen Systems zweier Doppelbindungen, ähnlich wie Additionen an Aethylenkörper sich wieder rückgängig machen lassen. Das ist in der That der Fall.

Die Dibromide

$$C_6H_5-\underset{Br}{CH}-\underset{COOH}{C}=CH-\underset{Br}{CH}-C_6H_5$$ [24]

und

$$C_6H_5\text{-}\underset{COOH}{CBr}\text{-}CH=CH\text{-}\underset{Br}{CH}\text{-}C_6H_5$$ [25]

spalten mit Zinkstaub und Eisessig glatt das addirte Brom wieder ab, unter Rückbildung der ursprünglichen Säuren

[24]) Abhandlung 5.

[25]) Abhandlung 8.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH{=}C\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad COOH \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad COOH \end{array} .$$

Die Regel, dass Halogenatome, welche bei der Reduction ohne Ersatz abgespalten werden, an benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden, wäre also dahin zu erweitern, dass Abspaltung auch eintritt, wenn sich zwischen den halogenisirten Kohlenstoffatomen eine Doppelbindung oder ein System solcher befindet,

$$\begin{array}{c} CBr \\ | \\ CBr \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ \| \\ C \end{array} . \qquad \begin{array}{c} CBr \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CBr \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ C \end{array} \qquad \begin{array}{c} CBr \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CBr \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ C \end{array}$$

Ebenso gelang in zwei Fällen die Abspaltung von Bromwasserstoff aus der 1,4-Stellung.

Das Dibromid

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CBr\text{-}CH{=}CH\text{-}CHBr\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad COOH \end{array}$$

liefert mit Kali unter Anderem eine Säure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C{=}CH\text{-}CH{=}CBr\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad COOH \end{array} ,$$

deren Constitution durch die Umwandlung in die bromfreie Phenylcinnamenylacrylsäure und durch die Oxydation zu Benzoylbromid festgestellt wurde [26]).

Die Säure

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}C{=}CH\text{-}CHBr\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\quad |\quad\; | \\ \qquad\; Br\;\; CO\text{-}OH \end{array}$$

---

[26]) Abhandlung 8.

ist leicht in ein Lacton

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}C{=}CH\text{-}CH\text{-}C_6H_5 \\ \quad\;\;\; | \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad\;\; Br \;\; CO - O \end{array}$$

umzuwandeln, welches weiter sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet, unter Bildung des doppelt ungesättigten Lactons[27]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH{=}C\text{-}CH{=}C\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad CO - O \end{array}$$

Bei *ringförmigen* Verbindungen sind ähnliche Abspaltungen von Wasserstoff schon wiederholt beobachtet worden. Es gehört hierher die Dehydrirung des Hydrocollidindicarbonsäureesters[28])

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} NH \\ CH_3\text{-}\diagup\;\;\diagdown\text{-}CH_3 \\ COOR\text{-}\diagdown\;\;\diagup\text{-}COOR \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} N \\ CH_3\text{-}\diagup\;\;\diagdown\!\!\diagdown\text{-}CH_3 \\ COOR\text{-}\diagdown\;\;\diagup\!\!\diagup\text{-}COOR \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array} \end{array}.$$

Man sieht, dass der Schluss auf eine p-Bindung im Pyridin, welcher aus dieser Reaction gezogen wurde, unberechtigt ist.

Ganz ähnlich ist der Uebergang des $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäureesters in Terephtalsäureester

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} H \quad COOR \\ \diagdown\!\diagup \\ \diagup\;\;\diagdown \\ | \qquad | \\ \diagdown\;\;\diagup \\ \diagup\!\diagdown \\ H \quad COOR \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} COOR \\ | \\ \diagup\!\!\diagup\;\;\diagdown \\ \| \qquad | \\ \diagdown\!\!\diagdown\;\;\diagup \\ | \\ COOR \end{array} \end{array}$$

aufzufassen. In beiden Fällen wird die Abspaltung des Wasserstoffs offenbar dadurch begünstigt, das er durch die Nachbarschaft von zwei, und im Hydroterephtalester gar drei Doppelbindungen sehr beweglich geworden ist.

[27]) Abhandlung 5.

[28]) Hantzsch, diese Annalen **215**, 1.

IV. Gekreuzte Doppelbindungen.

Es können auch Fälle vorkommen, dass drei oder mehr conjugirte Doppelbindungen keine fortlaufende Reihe bilden, sondern sich nach dem Schema

```
1 2 3 4
R=R-R=R

    R=R
    5 6
```

kreuzen. Das Doppelbindungssystem 3,4 (mittleres System) ist dann zu 1,2 und 5,6 (den beiden äusseren Systemen) in gleicher Lage und bildet mit jedem von ihnen ein System conjugirter Doppelbindungen.

Es ist deshalb anzunehmen, dass die Partialvalenz bei 3 sich sowohl mit den Partialvalenzen bei 5 wie bei 2 ausgleichen wird,

```
           4
           R··
1    2     3   5    6
R==R⌒R⌒R==R,
⋮    :         :    ⋮
```

da die Partialvalenz R^3 aber im allgemeinen — bei gleichartigen Doppelbindungen sicher — nicht ausreichen wird, die Partialvalenzen R^2 und R^6 ganz zu sättigen, so bleiben auch dort kleine Affinitätsreste übrig. Es klingt diese Anschauung schon etwas abenteuerlich, indessen lässt sich ihre Richtigkeit bei den aromatischen Verbindungen [29]) und in der offenen Reihe nachweisen.

Ein concreter Fall der eben erwähnten Anordnung von Doppelbindungen liegt in der Dibenzalpropionsäure [30]),

```
C6H5-CH=C-CH=CH-C6H5
        |            ,
       COOH
```

vor. Der Ausgleich der Partialaffinitäten wäre durch folgende Formel auszudrücken:

---

29) Siehe unten, Abschnitt VIII.

30) Abhandlung 3.

$$\begin{array}{c} \overset{4}{HC\text{-}C_6H_5} \\ C_6H_5\text{-}\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}\frown\underset{3}{C}\frown\overset{5}{C}{=}\overset{6}{O}\cdots. \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown OH \end{array}$$

Es bilden darin conjugirte Systeme sowohl

$$\underset{1}{C}{=}\underset{2}{C}\frown\underset{3}{\overset{C\,4}{\overset{\|}{C}}} \quad \text{als auch} \quad 3\,\overset{4\,C}{\overset{\|}{C}}\frown\underset{5}{C}{=}\underset{6}{O}.$$

Bei der Einwirkung von Brom wird dasselbe mit dem Systeme 1,2,3,4 reagiren, weil es dort günstige Angriffspunkte an den Kohlenstoffatomen 1,4 findet. Thatsächlich entsteht auch ein 1,4-Dibromid,

$$C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}CH{=}\underset{COOH}{\underset{|}{C}}\text{-}CHBr\text{-}C_6H_5\ ^{31)}.$$

Andererseits ist zwischen 2 und 3 kein *vollkommener* Ausgleich der Partialvalenzen erfolgt, weil die Partialvalenz 3 auch nach 5 hin in Anspruch genommen ist. Es erscheint in diesem Falle also ausnahmsweise auch ein 1,2-Dibromid

$$C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}\underset{COOH}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}{=}CHC_6H_5$$

möglich. Dasselbe konnte zwar nicht isolirt werden, aber es liegen immerhin bestimmte Anhaltspunkte vor, dass es thatsächlich entsteht, aber sich sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff weiter verändert.

An dem Systeme 1,2,3,4 findet Wasserstoff im Gegensatze zum Brom keinen Angriffspunkt, weil ihm der Sauerstoff fehlt. Dagegen ist er befähigt, sich an das System 4,3,5,6

$$\begin{array}{c} H\diagdown \\ {}_4C\text{-}C_6H_5 \\ C_6H_5\text{-}\underset{1}{C}H{=}\underset{2}{C}H\text{-}\underset{3}{C}\text{-}\underset{5}{C}{=}\overset{6}{O} \\ \diagdown OH \end{array}$$

[31]) Betreffs der etwas complicirten Nachweise verweise ich auf die Abhandlung 5.

anzulagern. Das Endresultat wird nach dem früher über die Reduction ungesättigter Säuren Gesagten sein, dass die Doppelbindung 3,4 hydrirt ist, das heisst, es wird die Reaction stattfinden

$$\begin{array}{c} CHC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}C\text{-}COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\text{-}COOH \end{array}.$$

Die doppelt ungesättigte Säure wird reducirt werden, aber so, dass die übrig bleibende Kohlenstoffdoppelbindung ihren Ort *nicht* ändert, im Gegensatze zu den doppelt ungesättigten Säuren des Typus C=C-C=C-COOH.

Der Versuch bestätigte die Folgerung der Theorie, die dihydrirte Dibenzalpropionsäure hat die vorausgesehene Constitution[32]). Die gewöhnlichen Anschauungen über Reduction der ungesättigten Säuren hätten im Vereine mit den Erfahrungen bei den mehrfach ungesättigten Säuren diese Voraussage nicht gestattet.

Bei den Hydroterephtalsäuren ist ein analoger Fall schon bekannt.

Die $\Delta^{1,5}$- Dihydroterephtalsäure giebt durch Reduction Δ^2- Tetrahydrosäure,

COOH → COOH (Ringformeln)

COOH COOH

Die Reaction ist ebenso zu erklären, wie die Reduction der Dibenzalpropionsäure und wird von dem Kohlenstoffringe und dem zweiten Carboxyl nicht beeinflusst.

Auch die Reduction der Dianisylpentolsäure[33]) ist ein ähnlicher Fall.

[32]) Abhandlung 9.

[33]) Fittig, diese Annalen **255**, 302.

V. Einfluss von Doppelbindungen auf benachbarte Wasserstoffatome.

Unter Wasserstoffatomen, welche einer Doppelbindung benachbart sind, verstehe ich Wasserstoffatome, die mit einem mehrwerthigen Atome verbunden sind, das seinerseits an eins der Atome gebunden ist, welche die Doppelbindung bilden. Eine derartige Gruppirung fällt also unter das Schema HR-R=R, wobei die Atome R untereinander gleich oder ungleich sein können.

Die Erfahrung zeigt nun, dass solche Wasserstoffatome allgemein an Beweglichkeit gewonnen haben[34]).

Neigt das betreffende wasserstoffhaltige Radical an sich dazu, Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, so wird diese Neigung verstärkt, es entstehen Verbindungen sauren Charakters, daher sind Combinationen wie O=C-OH, C=C-OH (Phenole), N=N-OH, O=N-OH u. s. w. deutlich sauer. Handelt es sich um einen Ammoniakrest, so wird die Fähigkeit, fünfwerthig zu werden (Salzbildung), vermindert, bei genügend starkem Einflusse der Doppelbindungen kann der Wasserstoff ebenfalls durch Metalle vertretbar werden, z. B. in den Osotriazolen

$$HN\langle{N=CR \atop N=CR}$$

u. s. w. Dort, wo die Wasserstoffatome nicht direct durch Metalle ersetzbar werden, macht sich der Einfluss der Doppelbindung darin bemerklich, dass sie allgemein reactionsfähiger werden[35]). Ich erinnere an die Reactionsfähigkeit der Amidwasserstoffe im Anilin, in den Amidotriazolen[36]) und -tetrazolen[37]).

---

[34]) Vergl. auch Nef, diese Annalen **298**, 218.

[35]) Der Ersatz von H im Ammoniak durch Methyl gehört nicht hierher, da dies offenbar keine directe Substitution ist, sondern eine Additionserscheinung unter Aenderung der Werthigkeit des Stickstoffs:

$$CH_3\text{-}N{H \atop H} + JCH_3 = {CH_3 \atop H}\rangle N \langle{CH_3 \atop H \; J} = {CH_3 \atop CH_3}\rangle{N \atop H} + HJ.$$

[36]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2598; diese Annalen **303**, 35.

[37]) Diese Annalen **303**, 57.

Das Methan neigt an sich gar nicht zu Metallverbindungen; die Methanderivate, in welchen der Wasserstoff einer Doppelbindung benachbart ist, scheinen daher auch bei mehreren Doppelbindungen erst dann sauer zu werden, wenn

$$\text{CH-C=O} \quad \text{in} \quad \begin{array}{c}\text{C=C}\\ |\\ \text{OH}\end{array}$$

übergeht, z. B.

$$\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R} \longrightarrow \begin{array}{l}\text{R-C=CH-CO-R}\\ \;\;\,|\\ \;\text{OH}\end{array},$$

das heisst, wenn ein Hydroxyl neben Doppelbindung gebildet wird.

Dagegen ist in solchen Methanderivaten der Wasserstoff sonst sehr reactionsfähig geworden (α-Wasserstoffatome von Ketonen u. s. w.). Die Reactionsfähigkeit, welche ursprünglich der Doppelbindung zukam, ist gewissermassen auf die benachbarten Wasserstoffatome übertragen. Derartige Verhältnisse sind ganz bekannt bei der Combination CH_2-C=O, der auflockernde Einfluss, den eine *Aethylen*doppelbindung auf die Wasserstoffatome eines benachbarten Methanrestes ausübt, ist bisher so gut wie ganz übersehen worden, weil fast alle Reagentien, die auf solche Wasserstoffatome reagiren, auch mit der Kohlenstoffdoppelbindung selbst reagiren. Eine neuere Arbeit von Henrich[38]) lässt diesen Einfluss klar erkennen.

Glutaconsäureäther, COOR-CH=CH-CH_2-COOR, ist nach Henrich in dem Methylen direct methylirbar, offenbar weil der auflockernde Einfluss des benachbarten Carboxyls, welcher allein erfahrungsgemäss nicht ausreichend ist, durch den gleich wirkenden Einfluss der Aethylendoppelbindung ebenso unterstützt wird, wie im Malonester durch das zweite Carboxyl. Es dürfte die Reaction von Henrich allgemein für $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren zutreffen, wenn auch bei Monocarbonsäuren in geringerem Grade.

---

[38]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2103.

Analog ist die Beobachtung, dass Phenyl-i-crotonsäure, C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH, ausserordentlich viel leichter die Perkin'sche Reaction eingeht, als Essigsäure[39]). Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die Phenylessigsäure.

In sehr vielen Fällen wird eine Doppelbindung auf beiden Seiten benachbarte Wasserstoffatome haben. Wie an dem Verhalten des Carbonyls deutlich zu ersehen ist, erstreckt sich dann die auflockernde Wirkung ganz vorwiegend auf dasjenige, welches seiner Natur nach an sich das beweglichere ist, und die Doppelbindung verausgabt gewissermassen ihre Aussenwirkung an dieses Wasserstoffatom, so dass für das zweite nur noch wenig übrig bleibt. Daher sind die Methylwasserstoffatome der Essigsäure weitaus nicht so beweglich, wie die im Aceton und Acetaldehyd.

Andererseits verliert eine Doppelbindung, die einen Einfluss auf benachbarte Wasserstoffatome ausübt, selbst um so mehr an Reactionsfähigkeit, je stärker dieser Einfluss ist. Aus diesem Grunde sind die Aldehyde, bei welchen nur einseitig benachbarte Wasserstoffatome vorhanden sind, *mit ihrer Doppelbindung* reactionsfähiger als die Ketone, bei denen sich diese Beeinflussung nach zwei Seiten erstreckt. Es geben daher die Aldehyde wohl alle Additionsreactionen der Ketone, aber nicht umgekehrt.

Ebenso ist die Additionsfähigkeit des Carbonyls in den Carbonsäuren sehr herabgemindert gegenüber selbst den Ketonen.

Auf diese Verhältnisse dürfte es zurückzuführen sein, wenn, wie oben erwähnt[40]), wohl noch Aldehyde, aber nicht mehr Ketone die Perkin'sche Reaction geben, obwohl beide sich mit Aldehyden oder Ketonen leicht in analoger Weise vereinigen.

Was nun die theoretischen Gründe dieses rein erfahrungsmässig festgestellten Verhaltens betrifft, so ist es schwer, darüber etwas Genaueres zu sagen.

[39]) Diese Annalen **303**, 217.
[40]) Seite 94.

Oben[41]) glaube ich nachgewiesen zu haben, dass die Partialvalenzen einer Doppelbindung im Stande sind, sich mit Partialvalenzen einer benachbarten Doppelbindung abzusättigen, zum Beispiel:

```
    H H            H H
    | |            | |
C=C—C=C   —>   C=C=C=C ,
:  :  :  :        :     :
```

und vielleicht findet auch hier etwas Aehnliches statt. Man könnte sich vielleicht vorstellen, dass zum Beispiel in den Complexen

```
···C=O···          ···C=O···
   |        und       |
  O-H               H2C-H
```

die Partialvalenz des Kohlenstoffs auch einen Antheil der Affinitätskraft des Hydroxylsauerstoffs resp. Methankohlenstoffs beansprucht, so dass für das Wasserstoffatom nur ein geringerer Betrag zurückbliebe, was eben seine grössere Beweglichkeit verursacht.

Ohne mich gerade für die absolute Richtigkeit dieser Anschauung verbürgen zu wollen, möchte ich dieselbe immerhin als eine vorläufige Erklärung der erfahrungsmässigen Beziehungen zwischen Doppelbindungen und benachbarten Wasserstoffatomen ansehen.

VI. Concurrenz von Doppelbindungen.

Wenn ein System von Atomen so angeordnet ist, dass innerhalb desselben mehrere Arten von Doppelbindungen denkbar sind, so ist in der Regel nur *eine* Form beständig. So ist zum Beispiel von den beiden Systemen

C=C-OH und HC-C=O

nur die letztere Form unter normalen Umständen existenzfähig (Regel von Erlenmeyer), die Hydroxylform scheint — *so lange nicht noch andere Doppelbindungen mitspielen*[42]) — nur in Verbindungen vom Typus des Acetonnatriums

---

[41]) Abschnitt II.

[42]) Vergl. weiter unten, Abschnitt VII.

$$\begin{array}{c} H_2C{=}C{-}CH_3 \\ | \\ ONa \end{array}$$

zu existiren, veranlasst durch die grössere Verwandtschaft, die das Natrium zum Sauerstoff als zum Kohlenstoff zeigt. Dasselbe gilt von dem Doppelbindungssystem

$$HC{-}N{=}O\,,$$

welches ausnahmslos in C=NOH übergeht.

In anderen Fällen sind zwar beide Formen bekannt, aber die eine ist ungleich begünstigter. So ist das System N=N-CH zwar im Benzolazoäthan, $C_6H_5{-}N{=}N{-}CH_2{-}CH_3$, von E. Fischer[43]) bekannt, es geht aber äusserst leicht in die beständige Form $C_6H_5{-}NH{-}N{=}CH{-}CH_3$ über, die sich nicht wieder in die Azoform zurückverwandeln lässt[44]).

In dem Körper, der aus Azo-i-buttersäure durch Abspaltung von Kohlensäure entstehen muss,

$$\begin{array}{ccc} CH_3\diagdown & & \diagup CH_3 \\ & C{-}N{=}N{-}C & \\ CH_3\diagup & & \diagdown CH_3 \\ & H \quad\quad COOH & \end{array},$$

ist das System CH-N=N überhaupt nicht mehr existenzfähig, es geht sofort in C=N-NH über, das heisst, es bildet sich die Acetonverbindung der Hydrazin-i-buttersäure,

$$\begin{array}{ccc} CH_3\diagdown & & \diagup CH_3 \\ & C{=}N{-}NH{-}C & \\ CH_3\diagup & & \diagdown CH_3 \\ & \quad\quad | & \\ & \quad\quad COOH & \end{array},$$

die weiterhin in ihre Componenten zerfällt[45]). Solche Fälle sind sehr allgemein und sehr bekannt; ich weise hier nur darauf hin, weil ich weiter unten den Nachweis führen werde, warum solche labile Doppelbindungen unter gewissen Umständen stabil werden, wie z. B. im Falle des Phenols.

---

[43]) Die Existenzfähigkeit der Azoform ist in diesem Falle wahrscheinlich durch das Doppelbindungssystem veranlasst, welches im Benzol vorliegt. Vergl. weiter unten.

[44]) Diese Annalen **199**, 328; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 793.

[45]) Diese Annalen **290**, 8.

VII. Nicht benachbarte Doppelbindungen.

Anziehung von Doppelbindungen.

Sind zwei Doppelbindungen durch ein Radical getrennt nach dem Schema

$$\begin{array}{c} R{=}R{-}\underset{\stackrel{|}{H}}{R}{-}R{=}R \end{array},$$

so wird ein Ausgleich der Partialaffinitäten nicht stattfinden können. Da aber das isomere System R=R-R=R-RH, in welchem dieser Ausgleich stattfindet, gesättigter ist, so wird eine gewisse Tendenz bestehen, dieses System zu bilden.

Hierher gehören eine ganze Reihe sehr bekannter Reactionen. So wandert bekanntlich die Kohlenstoffdoppelbindung C=C sehr leicht nach dem Carboxyl, das heisst $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren gehen sehr leicht in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren über, während das Umgekehrte nur in untergeordnetem Maasse vorkommt. Es ist das darauf zurückzuführen, dass

CH-C=C-C=O
        \OH

eben gesättigter ist als

$CH{=}CH{-}CH_2{-}C{=}O$
        \OH .

In anderen Fällen wird die Annäherung der Doppelbindungen in anderer Weise stattfinden. Das System

$O{=}C{-}CH_2{-}C{=}O$,

das im Malonester, Acetessigester, Acetylaceton vorkommt, wird Neigung haben, in

O=C-C=C
   | |
   H OH

überzugehen. Diese Neigung wird um so stärker sein, je stärker die Aussenwirkung der Carbonyle ist. Diese ist in den Carbonsäuren geringer als in den Ketonen, und noch stärker in den Aldehyden[46]). Daher ist die Hydroxylform

---

[46]) Vergl. Abschnitt V.

$$\begin{array}{ccc} & C{=}CH{-}C{=}O & \\ C_2H_5O & OH & OC_2H_5 \end{array}$$

im Malonester noch kaum nachweisbar, im Acetessigester ist sie schon stärker ausgeprägt, und im Formylessigester und den Oxymethylenverbindungen ist sie ganz vorwiegend. Es bewirkt also die gegenseitige Anziehung von Doppelbindungen, dass Formen wie

$$\begin{array}{c} C{=}C \\ H \quad OH \end{array},$$

die für sich nicht existiren, gradweise beständiger werden. Dabei wird der Fall eintreten können, dass beide Formen nebeneinander bestehen, wie das in der letzten Zeit für eine ganze Reihe von Desmotropiefällen nachgewiesen ist.

Auch die Eigenthümlichkeit des Acetonylacetons, in einer Dihydroxylform zu reagiren, dürfte darauf zurückführbar sein, dass die Form

$$\begin{array}{ccc} CH_3\diagdown\diagup OH & & HO\diagdown\diagup CH_3 \\ \cdots C & & C\cdots \\ \| & & \| \\ CH & \text{———} & CH \end{array}$$

gesättigter ist als

$$\begin{array}{ccc} O & & O \\ CH_3\diagdown C\cdots & & \cdots C\diagup CH_3 \\ | & & | \\ CH_2 & -- & CH_2 \end{array}.$$

Durch geeignete Anhäufung von Doppelbindungen kann schliesslich die Hydroxylform so begünstigt werden, dass sie nur noch allein auftritt. Abgesehen von den später zu besprechenden Phenolen ist dieser Fall bei der Pulvinsäure zu constatiren.

Dieselbe entsteht aus dem Diphenylketipinsäurenitril beim Verseifen statt der zu erwartenden Diphenylketipinsäure[47]), das heisst die Diphenylketipinsäure geht in die Pulvinsäure über,

[47]) Volhard, diese Annalen **282**, 1.

```
                                                      OH
                                                      |
C6H5-CH-CO-CO-CH-C6H5          C6H5-C- - -C-C=C-C6H5.
     |           |        -->       |       |     |
   COOH        COOH                COOH     O-----CO
```

Die Dihydroxylform der Ketipinsäure, von der sich ja die Pulvinsäure ableitet, ist eben weit gesättigter als die Diketonform und auch noch gesättigter als die hypothetische Monoketonform, weil in ihr alle Doppelbindungen conjugirte Systeme bilden, deswegen hat sie eine grosse Bildungstendenz, wie ein Blick auf beistehende Formeln lehrt:

```
C6H5 OH             C6H5 OH             C6H5 OH
 \                   \                   \
 HC—C=O···           C=C=O····           C=C=O
 |                   ||                  ||
 C=O····             C—OH                C—OH
 |                   |                   |
 C=O····  OH         C=O····  OH         C—OH  OH
 |       /                   /           ||   /
 HC - - C=O          HC——C=O             C=C=O···
 /      :  :         /    :  :           /
C6H5                C6H5                C6H5
```

Die Diketonform enthält sechs Partialaffinitäten und nur eine inactive Doppelbindung, die Monoketonform vier resp. zwei, die Dihydroxylform zwei resp. drei. In der Pulvinsäure ist das Hydroxyl durch Lactonisirung festgelegt, was für die Sache selbst ohne grössere Bedeutung ist.

Ganz Aehnliches, wie für die β-Diketone muss auch für die $\beta\gamma$-ungesättigten Ketone gelten. Das System $C=C\text{-}CH_2\text{-}C=O$ wird Neigung haben, durch Annäherung der Doppelbindungen in $C=C\text{-}CH=C\text{-}OH$ überzugehen; OH neben C=C verleiht aber nach dem oben Gesagten Säureeigenschaften, das heisst die $\beta\gamma$-ungesättigten Ketone werden sich den β-Diketonen in ihrem Verhalten nähern.

Als $\beta\gamma$-ungesättigtes Keton wird von Tiemann ein Isomethylheptenon angesehen, dem er die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

zutheilt[48]). Ob dasselbe mit Jodmethyl und Alkali methylirbar ist, ist nicht bekannt, in Alkalien löst es sich nicht.

Dagegen fand ich in der Phenacylzimmtsäure[49])

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}C_6H_5$$

ein $\beta\gamma$-ungesättigtes Keton, das nicht nur in der Ketonform auftritt, sondern auch deutliche Neigung zeigt, in die Hydroxylform

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}C_6H_5$$

überzugehen. Das carboxylfreie Keton

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5,$$

dessen Vergleich mit der Phenacylzimmtsäure sehr interessant wäre, konnte bis jetzt leider noch nicht erhalten werden. Die Hydroxylform deutet sich nur durch das Verhalten gegen Alkali an. Doch lässt sich die Säure gerade wie der Acetessigester mit Jodmethyl und Natriumäthylat am Methylen methyliren.

Betrachten wir ferner das System

$$\underset{\vdots}{C}{=}\underset{\vdots}{C}\text{-}CH_2\text{-}\overset{\frown}{\underset{\underset{\displaystyle \overset{\displaystyle O}{\vdots}}{\|}}{C}\text{-}C}{=}\underset{\vdots}{C}\,,$$

das den noch unbekannten $\alpha\beta$-$\beta_1\gamma_1$ doppelt ungesättigten Ketonen zu Grunde liegt. Hier wird die Neigung zur Hydroxylform ganz ausserordentlich gesteigert sein, weil das System

$$\underset{\vdots}{C}{=}\overset{\frown}{C\text{-}C}{=}\overset{\frown}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}\text{-}C}{=}\underset{\vdots}{C}$$

wegen des Vorhandenseins von zwei ganz ausgeglichenen inactiven Doppelbindungen weit gesättigter ist, als die Ketonform. Das heisst es wird ein solches δ-ungesättigtes Keton ebenso ausschliesslich wie das Phenol in der Hydroxylform auftreten

---

48) Tiemann und Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2122.

49) Abhandlung 3.

und wird Phenolcharakter zeigen. Es ist mir nun gelungen, wenigstens einen Abkömmling eines solchen aliphatischen Phenols in dem Lacton

```
                      CH3  CH3
                       |    |
C6H5-CH=CH-CH=C-C———— C
                |     /
                O    /
                |   /
                CO
```

darzustellen[50]. In der That kuppelt die alkalische Lösung desselben genau wie ein Phenol mit Diazoverbindungen, und durch Ansäuern fällt eine sehr unbeständige, sodalösliche Säure aus, in welcher sicher keine Ketonsäure, sondern eine Oxysäure vorliegt, da ihre alkalische Lösung schon durch Einleiten von Kohlensäure das ursprüngliche Lacton ausfallen lässt.

Halogen oder Hydroxyl in β-Stellung zu einem Carbonyl neigt bekanntlich sehr dazu, mit einem α-Wasserstoffatome als Halogenwasserstoff oder Wasser auszutreten unter Bildung einer Aethylenbindung. Auch dies Verhalten lässt sich aus den Eigenschaften der Doppelbindungen ableiten. In Körpern vom Typus

```
C—C-CH2-C=O
|  |
H  Cl
```

sind die α-Wasserstoffatome an sich schon aufgelockert (Abschnitt V), sodass das Halogen um so mehr geneigt sein wird, mit einem α-Wasserstoffatome auszutreten, als der entstehende ungesättigte Körper

```
        H
        |
CH-C=C-C=O ···
 :     ⌣
```

immerhin nach dem früher Ausgeführten gesättigter ist, als der auch mögliche βγ-ungesättigte Körper

```
C=C—C—C=O.
: :  H2 : :
```

Daher bilden sich in solchen Fällen ausschliesslich, oder doch weit überwiegend, αβ-ungesättigte Verbindungen. Aller-

[50]) Abhandlung 10.

dings giebt es eine Reaction, welche dem eben Gesagten zu widersprechen scheint. Fittig hat in zahlreichen Untersuchungen gezeigt, dass die Dibromide $\beta\gamma$-ungesättigter Säuren sehr leicht in gebromte Lactone übergehen, welche durch Kochen mit Wasser weiter in γ-Ketonsäuren sich umwandeln.

In einigen Fällen sind als Zwischenproducte ungesättigte Lactone aufgefunden worden, die auf Grund ihrer Umwandlung in γ-Ketonsäuren natürlich als $\beta\gamma$-ungesättigt angesehen werden mussten. Der ganze Reactionsverlauf wäre daher schematisch darzustellen:

$$\begin{array}{l} H_2C\text{-}COOH \\ \quad CHBr \\ \quad HCBr \\ \quad R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{—}CO \\ CHBr \quad | \\ HC\text{——}O \\ R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{-}CO \\ CH \quad | \\ \| \\ C\text{—}O \\ R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{—}CO \\ CH_2 \\ CO \quad OH \\ R \end{array} .$$

Bei dem Uebergange des Bromlactons in das ungesättigte Lacton fände dann eine Halogenwasserstoffabspaltung nach dem γ-Kohlenstoffatome statt, und nicht nach der α-Seite.

Diese Reactionsfolge hat mir in der That auch manche Bedenken verursacht, bis gefunden wurde, dass der Reactionsverlauf auch anders zu deuten ist.

Der Phenacylhydrozimmtsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

gehört nicht nur das $\beta\gamma$-ungesättigte Lacton

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C{=}CH\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\quad O\text{——}CO \end{array},$$

sondern auch ein $\alpha\beta$-ungesättigtes,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH{=}C\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 \\ \qquad\quad O\text{——}CO \end{array},$$

zu, das aus der Säure oder dem $\beta\gamma$-ungesättigten Lacton durch *Sieden* mit Essigsäureanhydrid entsteht und bei der Aufspaltung

die *Ketonsäure* zurückliefert[51]). Aehnliche Verhältnisse dürften bei der Desylessigsäure stattfinden, der auch zwei Lactone zugehören, von denen das eine wahrscheinlich $\alpha\beta$-ungesättigt ist und die Formel

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\text{-}CH & - & C\text{-}C_6H_5 \\ | & & \| \\ O & & CH \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CO & \end{array}$$

haben dürfte[52]).

Wenn nun auch nur in einem Falle nachgewiesen ist, dass ein $\alpha\beta$-ungesättigtes Lacton in eine γ-Ketonsäure und umgekehrt übergeht, so brauchen die ungesättigten Lactone aus den β-Brom- oder Oxylactonen nicht nothwendig $\beta\gamma$-ungesättigt zu sein; sie könnten dann ebenfalls $\alpha\beta$-ungesättigt sein. Es würde das mit der Thatsache in bester Uebereinstimmung stehen, dass Halogen oder Hydroxyl in β-Stellung gerade mit dem α-Wasserstoffatome so leicht als Halogenwasserstoff oder Wasser austreten.

VIII. Die aromatischen Verbindungen.

Das Benzol.

Für das Benzol kommen gegenwärtig nur noch drei Formeln ernstlich in Betracht: die Formeln von Kékulé, von Claus und die centrische von Armstrong-Bamberger.

Es ist unbestritten, dass *sämmtliche* Synthesen des Benzols und seiner Derivate, deren Mechanismus einigermassen durchsichtig ist, ausschliesslich auf die Formel von Kékulé führen, und diese Formel würde ohne Zweifel längst allgemein angenommen sein, wenn das Benzol in seinen Eigenschaften nicht auffällig von den ungesättigten Verbindungen abwiche und sich den gesättigten näherte. Die Verfechter der Formeln von Claus und Armstrong-Bamberger glauben diese Abweichungen nun nur durch diese Formeln erklären zu können.

---

[51]) Abhandlung 5.
[52]) Abhandlung 6.

Denken wir uns nun ein ringförmiges System von drei Doppelbindungen,

```
      CH
    //  \
  HC     CH
  |      ||  ,
  HC     CH
    \\  /
      CH
```

so ist nach dem Gesagten klar, dass sich die Partialvalenzen sämmtlich absättigen werden,

```
       H
       C
     //  \
  HC      CH
  (       ||  ,
  HC      CH
     \\  /
       C
       H
```

das Benzol erscheint also auch in der Formulirung von Kékulé als gesättigte Verbindung, und die Kékulé'sche Benzolformel steht mit dem thermischen Verhalten des Benzols nicht mehr im Widerspruche. Wenn man diese Anschauung durch ein Modell ausdrücken will, so dürfte das Modell von Sachse[53]) am geeignetsten sein.

Da durch Ausgleich der Partialvalenzen auch die ursprünglichen drei Doppelbindungen inactiv geworden sind, können sie sich von den drei secundären Doppelbindungen nicht mehr unterscheiden, das Benzol enthält also sechs inactive Doppelbindungen[54]), und wenn man sich ein System conjugirter Doppelbindungen in der offenen Kette unter dem Bilde eines Magneten

[53]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2530.

[54]) Es erscheint nicht unmöglich, dass an den Kohlenstoffatomen des Benzols noch ein geringer Rest freier Affinität vorhanden ist, der die allerdings geringe Additionsfähigkeit des Benzols ermöglicht. Darauf deutet auch die Anziehung, welche das Benzol auf Doppelbindungen ausübt (Umwandlung von Eugenol in i-Eugenol und Aehnliches) und die Thatsache, dass Phenylallylverbindungen allgemein eine grössere Verbrennungswärme haben, als die isomeren Phenylpropenylverbindungen.

darstellt, so wäre das Benzol mit einem ringförmigen pollosen Magneten vergleichbar. Damit verschwindet auch der Unterschied zwischen den o-Stellungen 1,2 und 1,6, welchen Kékulé durch seine bekannte Oscillationshypothese zu überwinden suchte. Man kann also das Benzol durch die Formel ausdrücken

```
       H
       |
      C
    //  \\
  HC      CH
  ||      ||  ,
  HC      CH
    \\  //
      C
      |
      H
```

wenn man Gewicht darauf legt, die Gleichheit der o-Beziehungen und den gesättigten Charakter auszudrücken.

Denkt man sich nun zwei oder vier Wasserstoffatome an das Benzol addirt,

```
   H :             H2                  CH2
   C               C                  /   \
 //  \           /   \           ···HC     CH2
HC    CH2    ···HC    CH···         ||      '    ,
(      :        ||    ||         ···HC     CH2
HC    CH2    ·· HC    CH            \     /
 \\  /           \   /               CH2
  HC               C
   :               H2
```

so können die Partialvalenzen sich nicht mehr ausgleichen, und es ist klar, dass die Additionsproducte des Benzols ungesättigte Körper sein müssen.

Wie man sieht, ist dieses Verhalten der Additionsproducte des Benzols, welches Baeyer zuerst in seinen grundlegenden Arbeiten über die Constitution des Benzols festgestellt hat, eine nothwendige Folge der Kékulé'schen Benzolformel nach der neuen Anschauung. Die Vertreter der anderen beiden Benzolformeln können dieses Verhalten durchaus nicht erklären, sondern müssen das Dogma aufstellen, dass ein System von para- resp. potentiellen Bindungen eben nur dann existenzfähig sei, wenn gerade sechs Valenzen dabei verwendet werden.

In Uebereinstimmung damit steht auch das thermische Verhalten des Benzols und seiner Hydrirungsproducte[55]), und wenn Brühl, in dem Bestreben, die Kékulé'sche Formel zu erweisen, den Sprung bei der Hydrirung leugnet[56]), so befindet er sich mit den Thatsachen im Widerspruche. Gerade Kékulé's Formel verlangt diesen Sprung, wie ich oben nachgewiesen habe.

Die Kékulé'sche Formel in der von mir vertretenen Auffassung drückt aber auch die nahen Beziehungen zwischen o- und p-Stellung aus und giebt hierin der Formel von Claus nichts nach. Man hat einen Vorzug der Claus'schen Formel darin gesehen, dass jedes Kohlenstoffatom auch mit dem p-Kohlenstoffatom direct gebunden ist.

In dem Complex C=C-C=C tritt, wie oben gezeigt, Addition in der 1,4-Stellung, das heisst an den Punkten freier Partialaffinität ein. Addition in 1,2- oder 3,4-Stellung scheint hier unmöglich zu sein; im Benzol sind Additionen nur unter Sprengung des Systems von Doppelbindungen möglich, und offenbar kann eine Addition ebensogut in 1,2- wie in 1-4-Stellung erfolgen, nie aber in 1,3,

Welche Reaction im Specialfalle eintreten wird, wird von Umständen abhängen, die uns grösstentheils noch unbekannt sind. II ist die gesättigtere Form, I dürfte in ihrem

[55]) Baeyer, diese Annalen **278**, 115.

[56]) Journ. pract. Chem. **49**, 201.

mehr symmetrischen Baue eine Begünstigung finden[57]). Denkt man sich nun nach dem Vorgange von Armstrong[58]) die Substitution in der o- und p-Reihe als Additionsvorgang mit darauf folgender Abspaltung, so ist das gleichzeitige Auftreten von o- und p-Derivaten leicht zu erklären.

Das Phenol.

Das System C=C-OH geht für gewöhnlich von selbst in das gesättigtere CH-C=O über. In Abschnitt VII habe ich auseinandergesetzt, welche Bedingungen dazu gehören, um die Hydroxylform beständiger zu machen. Ein ganz charaktistischer Fall dieser Art ist das Phenol. Die Hydroxylform desselben ist bei weitem die beständigere, weil sie ebenso gesättigt ist wie das Benzol selbst, im Gegensatz zu den beiden möglichen Ketoformen:

OH und O ... H_2 oder O ... H_2,

welche noch Partialvalenzen enthalten. Wenn die Hydroxylform des Phenols durch Aethylirung oder Acetylirung festgelegt ist, so schwinden auch die charakteristischen Eigenschaften, Leichtsubstituirbarkeit und Leichtoxydirbarkeit des Benzolkerns. Daraus muss man schliessen, dass im *freien* Phenol, resp. den Salzen, bei den Schwingungen innerhalb des Moleküls vorübergehend auch die Ketoformen auftreten, denn gerade sie lassen

[57]) Sachse sagt in seiner Abhandlung über Valenz (Journ. pract. Chem. **11**, 217), dass eine o-Addition am Benzol unmöglich scheine. Nun ist dieselbe aber thatsächlich für die o-Phtalsäure nachgewiesen (auch die o-chinoïden Verbindungen gehörten hierhin), und im Gegensatze zur Annahme von Sachse lässt sie sich auch an seinem Modelle versinnbildlichen. Nur werden die Additionsproducte in der o-Reihe weit unsymmetrischer als in der p-Reihe.

[58]) Journ. chem. Soc. 1887, I, 258.

die vom Benzol so abweichenden Phenolreactionen als möglich erscheinen. Die Leichtsubstituirbarkeit wäre dabei auf Auflockerung zurückzuführen, die nach Abschnitt V CH_2-Gruppen zwischen Doppelbindungen erfahren.

Hydrirung der Benzolcarbonsäuren.

In den Benzolcarbonsäuren steht das C=O zu den Benzoldoppelbindungen im Verhältniss der gekreuzten Doppelbindungen des Abschnittes IV

OH
C=O

das heisst, dasselbe wird mit dem Kohlenstoffatom 1,2 resp. 1,6 ein System benachbarter Doppelbindungen bilden, oder mit anderen Worten, die Partialvalenz von 1 wird sich nicht nur mit der von 2, sondern auch mit der des Carbonylkohlenstoffs in Beziehung setzen. Nach dem, was früher über die Hydrirung der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren gesagt ist, werden die Benzolcarbonsäuren also ebenfalls hydrirbar sein müssen. Bei der Benzoësäure liegen die Verhältnisse nun weit weniger günstig, als bei der o- und p-Phtalsäure. Bei diesen beiden besteht ein fortlaufendes System von conjugirten Doppelbindungen zwischen den Carbonylen,

OH C O ... O ... C OH

und

OH C O ... C HO O

der Wasserstoff findet also zwei Sauerstoffatome als Angriffspunkte, wird sich also sehr leicht addiren können unter Bildung von

und

die übergehen müssen in:

und

das heisst, es entsteht in dem einen Falle eine *Ortho-*, im anderen eine *Para*-Dihydroverbindung, die beide nicht weiter hydrirbar sind.

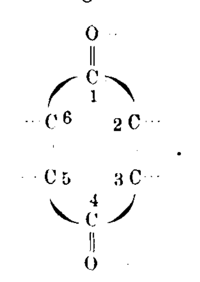
Ist diese Anschauung über die Hydrirung der Phtalsäuren richtig, so muss der Terephtalaldehyd, weil seine Carbonyle als Aldehydcarbonyle viel leichter angreifbar sind, auch viel leichter als die Terephtalsäure zu einem Hydroterephtalaldehyd reducirt werden. Es würde also der überraschende Fall eintreten, dass scheinbar die Aldehyde intact bleiben und der gewöhnlich so widerstandsfähige Benzolkern reducirt wird,

In der That wird Terephtalaldehyd schon durch Zinkstaub nnd Wasser in wenigen Augenblicken reducirt. Die entstehende, sehr veränderliche Verbindung ist ungesättigt und zeigt noch alle Eigenschaften eines Aldehydes. Die nähere Untersuchung, welche im Gange ist, soll zeigen, ob thatsächlich ein Hydroterephtalaldehyd vorliegt.

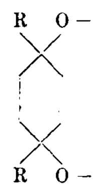
Bei der i-Phtalsäure stehen die Carbonyle zu einander nicht in einem fortlaufenden Systeme, jedes Carbonyl wird daher für sich reagiren und die i-Phtalsäure nimmt daher direct *vier* Wasserstoffatome auf, im Gegensatz zu den anderen beiden Phtalsäuren, bei denen die directe Wasserstoffaufnahme auf zwei Atome beschränkt ist.

Chinon und chinoïde Verbindungen.

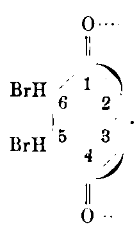
Für das Chinon hat sich neben der Ketonformel die Superoxydformel noch bis zu einem gewissen Grade erhalten können, weil das Chinon eben in vielen Punkten von den gewöhnlichen Ketonen abweicht. Stellen wir uns das Chinon nach der Ketonformel constituirt vor, unter Berücksichtigung der Partialbindungen, so erhalten wir folgendes Schema:



Dasselbe soll ausdrücken, dass die Partialaffinitäten des Carbonylsauerstoffs nicht verbraucht sind, während die Partialaffinität des Kohlenstoffatoms 1 mit denen von 2 und 6 in Beziehung steht. Die Partialaffinität von 1 wird dabei völlig verbraucht werden, die von 2 und 6 werden aber nicht ganz zur Verwendung kommen. Analoges gilt vom Kohlenstoffatom 4 in Bezug auf 3 und 5. Irgend welche Additionen an 1 und 4, welche einen Körper vom Schema



liefern könnten, sind daher ausgeschlossen. Wenn sich Atome oder Atomcomplexe an das Chinon addiren, so wird der Verlauf in ganz ausserordentlich hohem Grade von der Natur der Addenden abhängen. Halogen wird seine Angriffspunkte am Kohlenstoff finden und z. B. ein erstes Additionsproduct liefern,



Da in demselben C_1 jetzt mit seiner ganzen Partialaffinität auf C_2 wirkt, und ebenso C_4 auf C_3, so wird die Addition eines zweiten Moleküls Brom erschwert sein, was mit den Thatsachen in Uebereinstimmung steht[59].

Wasserstoff findet natürlich sehr günstige Angriffspunkte an den beiden Sauerstoffatomen, die Reduction muss zu einer Dihydroxylverbindung führen, die nicht weiter verändert wird, weil sie nach dem für das Phenol Gesagten in der Hydroxylform beständig ist.

Es ist mir übrigens wahrscheinlich, dass speciell bei der Reduction mit schwefliger Säure sich zuerst schweflige Säure anlagert:

O··· → O·H

O··· O·SO_3H

und die entstehende Sulfosäure dann unter Bildung von Hydrochinon zerfällt.

Halogenwasserstoff findet Angriffspunkte am Sauerstoff und Kohlenstoff, der entstehende Körper geht natürlich in die gesättigtere Hydroxylform z. B. Chlorhydrochinon über:

[59]) Nef, Journ. pract. Chem. **42**, 182.

O···· O-H OH

H··· → H → Cl .

Cl

O···· O···· OH

Da der Stickstoff keine Neigung hat, sich direct mit Sauerstoff zu verbinden, so wird die Addition von Anilin ähnlich verlaufen wie die Addition von Halogenwasserstoff, indem der Stickstoff an den Kohlenstoff tritt, der entstehende Körper

OH

OH NHC_6H_5

wird nach den Ausführungen, die Kehrmann[60]) kürzlich gemacht hat, von noch vorhandenem Chinon oxydirt werden, das entstehende Anilidochinon kann nun nochmals Anilin addiren und wieder oxydirt werden, und so kommt es, dass Anilin scheinbar mit Chinon unter Wasserstoffabspaltung reagirt unter Bildung von Hydrochinon.

Eine ganz ähnliche Reaction zeigen Aminbasen mit ausserordentlich zahlreichen chinoïden Farbstoffen, bei der Indulinbildung spielt diese Einwanderung von Anilinresten ja eine sehr bedeutende Rolle, auch hier ist der Mechanismus ein ähnlicher. Im Chinon lässt sich der Sauerstoff ganz oder theilweise durch =N oder C= ersetzen. Es sind hier Abkömmlinge der Typen

N N C C

N O N O

[60]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 977.

bekannt. In dem Verlaufe der Additionen müssen diese Veränderungen nun auch Aenderungen bewirken. Schwefel z. B. findet am Ammoniakrest keinen geeigneten Angriffspunkt, wohl aber am Kohlenstoff (Bisulfitverbindungen), also ist die Addition

N=C₆H₄=N → NH=C₆H₄(=)N-SO_3H

unmöglich, statt ihrer tritt die Addition im Sinne der Formel

NH=C₆H₄=NH → HNH-C₆H₄(H)(SO_3H)=NH → NH_2-C₆H₃(SO_3H)-NH_2

ein, das heisst Chinondiimid[61]) liefert mit schwefliger Säure eine *Sulfosäure* des p-Phenylendiamins. Ganz ähnlich ist die Bildung der Bernthsen'schen Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfonsäure[62]) zu erklären.

Auf ganz ähnliche Vorgänge lassen sich zahlreiche Reactionen der chinoïden Di- und Triphenylmethanfarbstoffe zurückführen.

So reagirt das Tetramethyldiamidobenzhydrol leicht mit Hydroxylamin, Blausäure, schwefliger Säure oder Ammoniak. H. Weil[63]), der diese merkwürdigen Reactionen entdeckte, schreibt zu ihrer Erklärung dem Hydrol die sehr unwahrscheinliche Formel eines hydrirten Benzophenons, oder einer tautomeren Oxymethylenverbindung zu,

$(CH_3)_2N.C_6H_4$-CO-C_6H_4(H_2 H_2)-$N(CH_3)_2$

oder

[61]) E. und H. Erdmann, D. R. P. 64908.

[62]) Diese Annalen **251**, 49.

[63]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1403.

$$(CH_3)_2N.C_6H_4\text{-}C{=}\langle\ \rangle{=}\overset{H}{N}\langle^{CH_3}_{CH_3}\ .$$
$$\quad\ |$$
$$\quad OH$$

Bei allen diesen Reactionen ist nun eine Säure zugegen, und diese wird wenigstens vorübergehend zur Bildung *chinoïder*, gefärbter Salze Veranlassung geben. An die Enden des so entstandenen Systems conjugirter Doppelbindungen addirt sich dann Blausäure, Schwefligsäure u. s. w. in 1,6-Stellung, gerade wie sich Wasserstoff in dieser Stellung an Chinon addirt, z. B.

$N\langle^{CH_3}_{CH_3}$ — $HC\text{-}OH$ — $C_6H_4N(CH_3)_2$ → ${}^{A}_{H}{>}N(CH_3)_2$ [64] — $HC\text{-}OH$ — $C_6H_4N(CH_3)_2$ → $A\text{—}N(CH_3)_2$ (=) — $=CH$ — $C_6H_4N(CH_3)_2$ →

${}^{A}_{H}{>}N(CH_3)_2$ — $CHSO_3H$ — $C_6H_4N(CH_3)_2$ → $N(CH_3)_2$ — $CHSO_3H$ — $C_6H_4N(CH_3)_2$.

Aehnliche Reactionen sind noch in zahlreichen anderen Fällen aufzufinden, ich beschränke mich auf diese Beispiele.

Das Naphtalin.

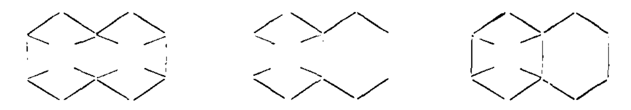
Bamberger hat das grosse Verdienst, zuerst darauf hingewiesen zu haben[65], dass das Naphtalin und seine Derivate sich in gewissen Punkten vom Benzol unterscheiden, dass diese

---

[64]) AH = Säure.

[65]) Diese Annalen **257**, 1.

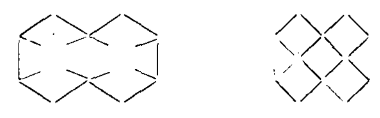
Unterschiede aber verschwinden, wenn an dem einen der beiden Kerne des Naphtalins eine Addition vorgenommen wird. Er glaubt diese Erscheinung durch die centrische Formel erklären zu können, indem die Formeln



aussagen sollen, dass im Naphtalin zwar zwei centrische Systeme vorhanden seien, die aber von dem eigentlichen Benzol verschieden sind, und dass das eine System in Benzol übergehen muss, wenn in dem zweiten durch Addition der aromatische Charakter vernichtet wird.

Der wesentliche Unterschied zwischen Benzol und Naphtalin besteht nun, wie grade Bamberger mit grosser Schärfe gezeigt hat, darin, dass das Naphtalin leichter addirt, und zwar beginnt die Addition an den α-Stellen. Die Reduction giebt $\alpha\alpha$-Dihydronaphtalin[66]), die Oxydation, welche ebenfalls sehr leicht erfolgt, giebt α-Naphtochinon. Ebenso wird sehr leicht Halogen addirt und es ist bekannt, dass die directe Substitution auch ausschliesslich α-Derivate liefert. Eine Ausnahme davon macht nur die Sulfurirung, bei der bekanntlich auch viel β-Sulfosäure entsteht. Aber die Sulfogruppe folgt beim Naphtalin aus unbekannten Gründen auch sonst nicht den gewöhnlichen Gesetzen. Es ist ja bekannt, dass bei der Sulfurirung der Naphtole und Naphtylamine Sulfogruppen nicht bloss in den schon substituirten Kern, sondern auch leicht in den anderen Kern einzuführen sind.

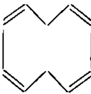
Vergleicht man nun die Formeln



[66]) Bamberger und Lodter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1833.

mit den entsprechenden Benzolformeln [67]), so ist durchaus nicht einzusehen, warum das Naphtalin weniger gesättigt ist, das heisst, leichter addirt, als das Benzol, und warum diese Eigenthümlichkeit sich grade an den α-Stellen findet.

Bei der Annahme von fünf Doppelbindungen (Formel von Erlenmeyer)

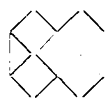


findet nun zwischen den benachbarten β-Kohlenstoffatomen ein vollkommener Ausgleich der Partialaffinitäten statt, da dieselben gleichartig und gleichgross sind. Die an den α-Stellen befindlichen vier Partialaffinitäten finden aber zum Ausgleiche nur die zwei Partialaffinitäten der beiden centralen Kohlenstoffatome vor. Jede dieser centralen Partialaffinitäten befindet sich zu *zwei* gleich grossen der α-Stellen in gleicher Stellung. Sie wird daher selbst ganz verbraucht werden, wird aber die Affinität an jeder der α-Stellen nur zur Hälfte sättigen können und dort eine — ich möchte sagen — halbe Partialaffinität übrig lassen,

Dieser, wenn auch geringe, Affinitätsrest an den α-Stellen bewirkt, dass bei Additionen gerade diese Stellen angegriffen werden müssen und dass gerade die α-Stellen des Naphtalins allgemein reactionsfähig sind.

Denken wir uns nun an das Naphtalin in 1,4-Stellung zum Beispiel zwei Wasserstoffatome addirt,

[67]) Die Formel



scheidet aus bekannten Gründen von vornherein aus.

so wird die inactive 2,3-Doppelbindung activ werden müssen, wie das im Vorhergehenden allgemein für die Addition

$$\begin{array}{ccccc} C & & & & CR \\ \| & & & & \backslash \\ C & & R & & C \\ & + & & \longrightarrow & \| \\ C & & R & & C \\ \| & & & & / \\ C & & & & CR \end{array}$$

nachgewiesen ist. Jede der Partialaffinitäten in den Stellen 5 und 8 findet dann an 9 und 10 je eine gleich grosse Partialaffinität, mit der sie sich nunmehr ganz ausgleichen kann, das heisst, der nicht hydrirte Kern wird nunmehr Benzol. In der Formel könnte man das ausdrücken durch

Wie man sieht, erscheinen die Eigenschaften auch des Naphtalins und seiner Hydrirungsproducte als *nothwendige* Folgerungen aus der Formel von Erlenmeyer, gerade wie das Gleiche oben für das Benzol und die Formel von Kékulé gezeigt wurde.

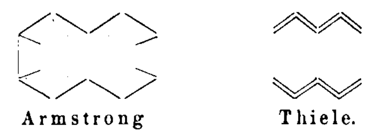
Ich glaube, dass die hier entwickelte Anschauung über die aromatischen Verbindungen vor der centrischen und vor der p-Bindungsformel sehr viele Vorzüge hat und die Eigenschaften der aromatischen Verbindungen besser erklärt, als irgend eine frühere Formulirung.

Einen Hauptvorzug sehe ich darin, dass es sich hier gar nicht um eine für das Benzol speciell zugeschnittene „Benzoltheorie“ handelt, sondern dass die Anschauungen über Partialvalenzen gestatten, die Eigenschaften der aromatischen Kohlen-

wasserstoffe von den Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen her abzuleiten, und dass auf diese Weise ein continuirlicher Zusammenhang zwischen den aromatischen und den ungesättigten Verbindungen im engeren Sinne herstellbar ist.

Die eben entwickelte Anschauung sollte sich auch durch die Verbrennungswärme des Naphtalins bestätigen lassen, indem dasselbe eine etwas grössere Verbrennungswärme haben müsste, als einer ganz gesättigten Verbindung $C_{10}H_8$ zukäme. Diese Differenz dürfte aber bei dem hohen Molekulargewichte procentisch recht gering sein, und leider scheinen die in Frage kommenden Constanten nicht genügend genau bekannt zu sein, um die Rechnung zu gestatten, um so mehr, als der Wärmewerth des Naphtalins leider selbst noch um mehr als 10 Cal. streitig ist[68]. Man kann denn auch thatsächlich die verschiedensten Werthe berechnen.

Eine Formel, welche gewisse Aehnlichkeit mit meiner Formulirung hat, hat Armstrong[69] vor längerer Zeit gegeben,



Die Aehnlichkeit besteht darin, dass Armstrong, ebenso wie ich, annimmt, von den centralen Kohlenstoffatomen aus findet ein Valenzausgleich nach *beiden* Ringen hin statt, der Unterschied zwischen beiden Formulirungen ist natürlich in dem Unterschiede zwischen centrischer Formel und Erlenmeyerscher Formel mit inactiven Doppelbindungen begründet.

Höhere aromatische Kohlenwasserstoffe.

Bei dem *Phenanthren* liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei dem Naphtalin. In dem Systeme

---

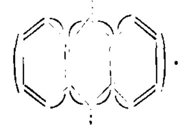
[68]) Stohmann, Journ. pract. Chem. **40**, 88.

[69]) Proc. Chem. Soc. 1890, 101; im Referat auch: Chem. News **62**, 310; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, Ref. 728.

HC---CH

finden die Partialvalenzen der mittleren Gruppe CH=CH nur eine unvollkommene Absättigung, daher die grosse Reactionsfähigkeit derselben.

Das *Anthracen* müsste unter Annahme der gewöhnlichen Formulirung mit einer p-Bindung ein sehr beständiges Gebilde sein, da es ausser zwei Benzolkernen nur einfache Bindungen enthält. Bekanntlich sind aber gerade die γ-Kohlenstoffatome äusserst reactionsfähig. Es würde das zu dem Schlusse führen, dass p-Bindungen sehr unbeständig seien, im Gegensatze zu der Ansicht, welche die Vertheidiger der Claus'schen Benzolformel haben. Es scheint mir aber nicht undenkbar, dass im Anthracen überhaupt keine Bindung zwischen den γ-Kohlenstoffatomen besteht, sondern dass die vierte Valenz derselben sich in Componenten theilt, welche die Partialvalenzen der benachbarten Benzoldoppelbindungen beanspruchen. Da diese Partialvalenzen aber im Benzolringe selbst auch noch beansprucht werden, werden sie nicht ausreichen, die Affinität der γ-Kohlenstoffatome ganz abzusättigen, und es wird dort Affinität übrig bleiben, welche die Reactionsfähigkeit des Anthracens grade an den γ-Kohlenstoffatomen veranlasst. Man könnte dann das Anthracen durch folgendes Schema darstellen:



Diese Betrachtungen lassen sich leicht auch auf andere aromatische Verbindungen, auf Pyridinabkömmlinge u. s. w. übertragen, sodass ein näheres Eingehen auf weitere Analoga überflüssig erscheint.

Fünfgliedrige Ringe.

In den fünfgliedrigen Ringen, die sich vom Pyrrol, Thiophen, Furan ableiten, nimmt Bamberger ein System von

sechs centrischen Bindungen an, wie im Benzol[70]). Es scheint aber doch recht zweifelhaft, ob diese Ringe so ohne Weiteres mit den aromatischen in Parallele zu stellen sind. Die stickstoffreicheren, wie Pyrazol, Glyoxalin, Triazol, zeigen ja eine auffallende Beständigkeit, und ihre Derivate nähern sich im Verhalten den entsprechenden Benzolderivaten, aber gerade die einfacheren, wie Furan, Pyrrol und auch Thiophen, sind doch recht leicht angreifbar, was nicht zu erklären ist, wenn man in ihnen Körper sieht, die dem Benzol ähnlich constituirt sind. Besonders das Furan und Pyrrol zeigen ganz das Verhalten ungesättigter Verbindungen. Da die Anhäufung von Stickstoff im Molekül die Beständigkeit so auffallend vermehrt, so muss diese Veränderung im chemischen Charakter irgendwie mit der Natur des Stickstoffatoms in einer vorläufig noch unbekannten Weise zusammenhängen, eine Stütze für die centrische Benzolformel lässt sich meines Erachtens aus dem Verhalten der Azole nicht entnehmen.

---

2. Die Reduction des Benzils;

von *Johannes Thiele*[1]).

Da das Benzil zwei conjugirte Carbonyldoppelbindungen enthält, welche mit ihren Sauerstoffpartialvalenzen besonders günstige Angriffspunkte für Wasserstoff bieten, so war von vornherein zu erwarten, dass es bei der Reduction in erster Linie ein *Stilbendiol* (Diphenyläthendiol) liefern würde, welches dann secundär in Benzoïn übergehen wird,

[70]) Diese Annalen **273**, 373.

[1]) Bei dieser und den folgenden Untersuchungen erfreute ich mich nacheinander der ausgezeichneten Unterstützung der Herren Dr. Uhlfelder, Dr. Holzinger und Dr. Mayr, denen ich für ihre geschickte und eifrige Mithülfe auch an dieser Stelle bestens danke.